1917. No. 19 u. 20.

GENERAL LIBRARY
NOV 29 1916
UNIV. OF MICH.

JOURNAL

für

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS, K. ELBS,
O. FISCHER, F. FOERSTER, R. RASSOW

UNTER SCHRIFTLEITUNG
VON

A. DARAPSKY.

NEUE FOLGE. BAND 96.

ENTHÄLT DAS ACHTE HEFT.

LEIPZIG.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
SCHLOSSGASSE 15.

Inhalt.

Seite

Mitteilung aus dem Laboratorium des Instituts für anorganische Technologie an der K. K. böhm. techn. Hochschule in Prag.
Jaroslav Milbauer: Über die Reduktion von Osmiumtetroxyd durch Chlorwasserstoff 187

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.
Alfred Benrath: Über photochemische Reaktionen in wäßriger Lösung. II. 190

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.
148. Theodor Curtius: Hydrazide und Azide organischer Säuren. XXXIII. Abhandlung. Theodor Curtius und Otto Hofmann: Über die Einwirkung von Hydrazin und salpetriger Säure auf Di- und Triglykolamidsäureester 202

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Frankfurt a. M., Institut des physikalischen Vereins.
Martin Freund und Adolf Schwarz: Beitrag zur Kenntnis des Cavadins. Dritte Mitteilung 236

Mitteilung aus dem Laboratorium von Schimmel & Co. in Miltitz bei Leipzig.
Heinrich Walbaum: Beitrag zur Kenntnis des japanischen Pfefferminzöls 245

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Adresse der Redaktion:
Prof. Dr. A. Darzensky, Cöln a. Rh., Karolingerring 36.

Einlauf.

J. Bredt und Maria Savelsberg: Nomenklatur ein- und mehrfach geteilter Kohlenstoffringe und über den Begriff der Brückenbindung. (Eingegangen 9. Februar 1918.)

L. Wolfrum und Joh. Pinnow: Über die Citroëlkylestersäuren. (Eingegangen 18. Februar 1918.)

Lizzie Pettersen-Björck: Über einige Metallsalze und komplexe Metall-[illegible] (Ein-

Mitteilung aus dem Laboratorium des Instituts für anorganische Technologie an der K. K. böhm. techn. Hochschule in Prag.

Über die Reduktion von Osmiumtetroxyd durch Chlorwasserstoff;

von

Jaroslav Milbauer.

Gelegentlich einer technischen Arbeit, die vorgenommen wurde, um festzustellen, ob und unter welchen Bedingungen die Reaktion:

$$4\,HCl + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O + 2\,Cl_2$$

bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht, wurden auch verschiedene Chloride zur konzentrierten Salzsäure zugesetzt, Luft durch diese Lösungen durchgeführt und eventuell entstehende Spuren von Chlor bestimmt. Es zeigte sich, daß bei der gewöhnlichen Laboratoriumstemperatur keines der angewandten Chloride des Co, Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Bi, Sb, Ce, Th, Pb und Pt einen deutlich erkennbaren Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt. Bei Anwendung von Osmiumtetroxyd dagegen entwickelte sich Chlor in großen Mengen, was entweder in einem katalytischen Prozeß oder in einer Reduktion des Osmiumtetroxyds durch Chlorwasserstoff seinen Grund haben konnte.

Über eine Reaktion in diesem Sinne findet man in der anorganischen Fachliteratur keinerlei Erwähnung, im Gegenteil heißt es sogar in Dammers Handb. der anorg. Chem. III, S. 919 bei dem Osmiumtetroxyd ausdrücklich: „Chlorwasserstoff entwickelt kein Chlor.“ Aus dieser einzigen Angabe

mußte man also schließen, daß Salzsäure keinen Einfluß auf Osmiumtetroxyd ausübt.

Um festzustellen, ob es sich bei der oben erwähnten Reaktion um eine wirkliche Katalyse oder um eine einfache Reduktion des Osmiumtetroxyds handelt, wurden folgende quantitative Versuche, die man leicht mit kleinen Mengen anstellen kann, vorgenommen.

In jede von drei hintereinander geschalteten Drechslerschen Waschflaschen wurden 50 ccm konzentrierte Salzsäure und in die erste außerdem noch 0,5 g Osmiumtetroxyd gegeben. An die dritte Waschflasche wurden zwei mit 5 prozent. Kaliumjodidlösung gefüllte Absorptionsschlangen (nach Winkler) angefügt und vor die erste noch eine Flasche mit konzentrierter Salzsäure und eine mit destilliertem Wasser eingeschaltet, so daß die Luft, die durch das ganze System geleitet wurde, hier zunächst eine Filtration durchmachen mußte. Die ganze Anlage war durch das eine Ende eines T-Rohres mit einer Wasserluftpumpe verbunden. Parallel mit dieser Vorrichtung wurde eine ganz analog zusammengestellte Reihe von Apparaten an das andere Ende des T-Rohres angeschlossen, dabei aber der Zusatz des Osmiumtetroxyds weggelassen. Dann wurde durch beide Systeme ein regelmäßiger Luftstrom in dem Tempo, das bei der Elementaranalyse üblich ist, durchgeleitet, was sehr leicht zu erzielen ist, wenn man an beiden Enden, wo die Luft einströmt, passende Haarkapillaren einsetzt. Wie ersichtlich, wurden die blinden Versuche so gleichzeitig mit den eigentlichen Prüfungen ausgeführt, und zwar in einer Dunkelkammer, um einen vielleicht möglichen Einfluß des Lichtes auf die Reaktion auszuschalten.

Nach einer Frist von 4 Stunden und 30 Minuten enthielten die Kaliumjodidlösungen freies Jod in einer Menge, die 34 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ entsprach. Nach beendeter Titration zeigte die Flüssigkeit einen geringen Stich ins Blaugrün, was auf Spuren von überdestilliertem Osmiumtetroxyd hinweist. Nach der Neutralisation mit Ammoniak trat auf Zusatz von Ammoniumsulfid nur ein schwacher Farbenumschlag nach Braun ein. Bei dem blinden Versuche wurde nur 0,1 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ zur Titration verbraucht.

Nach weiteren	wurde verbraucht	bei dem blinden Versuche
3 Stunden	70 ccm $Na_2S_2O_3$	0,2 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$
2 „	13 „ „	0,1 „ „ „
2 „	0,3 „ „	0,1 „ „ „
2 „	0,1 „ „	0,1 „ „ „
1 „	0,1 „ „	0,1 „ „ „

Ähnliche Resultate gab ein anderer Versuch.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß es sich hier nicht um einen katalytischen Einfluß, sondern um eine Reduktion handelt, die anfangs langsam, aber weiter sehr schnell vor sich geht und zuletzt nur noch mit geringer Geschwindigkeit sich fortpflanzt. Den Stand nach beendeter Reaktion zeigt uns diese Tabelle:

2 Mol. OsO_4 verbrauchen		eine Menge von Salzsäure, die	
zur vollständigen Reduktion von 0,5 g	zu 2 Os	1,999 g J	entspricht
zur unvollständigen Reduktion von 0,5 g	zu 2 OsO	1,494 g J	
zur unvollständigen Reduktion von 0,5 g	zu Os_2O_3	1,249 g J	
zur unvollständigen Reduktion von 0,5 g	zu 2 OsO_2	1,000 g J	
zur unvollständigen Reduktion von 0,5 g	zu 2 OsO_3	0,500 g J	

Aus der Summe der bei dem Versuche verbrauchten ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 117,3 ccm berechnet sich eine Jodmenge von 1,488 g. Hieraus sowie aus der Tatsache, daß bei der Reaktion nur Spuren von Osmiumtetroxyd überdestillieren, folgt, daß die stattfindende Reduktion nach dem Schema verläuft:

$$2\,OsO_4 + 12\,HCl \longrightarrow 2\,OsO + 6\,Cl_2 + 6\,H_2O.$$

Die oben erwähnte Literaturangabe ist also zu streichen.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

Über photochemische Reaktionen in wäßriger Lösung. II; [1]

von

Alfred Benrath.

1. Oxydationswirkungen des Eisensulfats.

Angeregt durch die Untersuchungen von Ciamician und Silber[2] über die Autoxydation der Weinsäure, wobei sich Oxybrenztraubensäure oder Glyoxalcarbonsäure bildet, die ich bei der Photooxydation der Weinsäure durch Eisenchlorid[3] nicht wahrgenommen hatte, habe ich die Photooxydation der Oxysäuren noch einmal auf breiterer Basis untersucht.

Die grundlegende Arbeit über diesen Gegenstand rührt von Seekamp[4] her, der Weinsäurelösung mit Uransalz versetzt belichtete. Die Untersuchung wurde unter möglichst ungünstigen äußeren Bedingungen in Argentinien ausgeführt, so daß man an sie keinen zu strengen Maßstab anlegen darf. Seekamp beobachtete, daß die Flüssigkeit grün wurde, zum Zeichen, daß sich das Uranylsalz reduzierte, daß sich Kohlendioxyd abspaltete, und daß das aus der Lösung gewonnene Destillat einen Aldehyd enthielt, den er als Acetaldehyd ansprach.

Die vom Aldehyd befreite Flüssigkeit wurde mit Bleihydroxyd neutralisiert und die Bleiverbindung mit Schwefelwasserstoff versetzt, worauf sich aus dem Filtrat Äpfelsäure und Bernsteinsäure abscheiden ließen. Über die Identifizierung dieser Säuren wird nichts erwähnt. Daß sie bei der Oxydation

---

[1]) Dies. Journ. [2] 86, 336 (1912).
[2]) Ber. 46, 1558 (1913).
[3]) Ann. Chem. 382, 222 (1911).
[4]) Ann. Chem. 278, 373 (1894).

der Weinsäure tatsächlich nicht eintreten können, liegt auf der Hand. Interessant sind aber die theoretischen Überlegungen, auf Grund deren Seekamp zur Deduktion dieser Säuren gelangte.

Er operierte noch mit Kolbes Formeln, die ich, des besseren Verständnisses halber, unter Verwendung der jetzt gebräuchlichen Atomgrößen, etwas verändert folgendermaßen schreiben möchte:

$$H_2O \cdot C_2\begin{Bmatrix} H_2 \\ OH \\ OH \end{Bmatrix}\begin{bmatrix} CO \\ CO \end{bmatrix}O; \qquad H_2O \cdot C_2\begin{Bmatrix} H_2 \\ H \\ OH \end{Bmatrix}\begin{bmatrix} CO \\ CO \end{bmatrix}O;$$

Weinsäure — Äpfelsäure

$$H_2O \cdot C_2\begin{Bmatrix} H_2 \\ H \\ H \end{Bmatrix}\begin{bmatrix} CO \\ CO \end{bmatrix}O.$$

Bernsteinsäure

Die Reaktion ließ nun Seekamp in fünf Abschnitten verlaufen:

1. Weinsäure gibt Oxalsäure (gemeint ist das hypothetische Anhydrid), Wasser und eine reduzierende Substanz

$$C_4H_6O_6 = C_2O_3 + H_2O + C_2H_4O_2;$$

2. Oxalsäure zerfällt in Kohlenoxyd und Kohlendioxyd;

3. Kohlenoxyd reduziert noch vorhandene Weinsäure der Reihe nach zu Äpfelsäure und Bernsteinsäure;

4. Äpfelsäure gibt Aldehyd, Wasser und Oxalsäure

$$C_4H_6O_5 = C_2H_4O + H_2O + C_2O_3;$$

5. Bernsteinsäure gibt Propionsäure und Kohlendioxyd.

Das einzige der aufgeführten Produkte, das bei der Reaktion tatsächlich entsteht, ist neben Wasser und Kohlendioxyd das ven Seekamp aus der Formel abgeleitete, nicht experimentell nachgewiesene Glyoxal, während alle übrigen konstruierten Produkte nicht entstehen.

Später streifte Neuberg[1]) dieselbe Frage und fand, daß bei der Oxydation der Weinsäure mit Uransalzen in wäßriger Lösung Glyoxal und nicht näher untersuchte Ketosäuren gebildet werden.

Als ich dann ähnliche Versuche mit Eisenchlorid an Stelle des Uransalzes anstellte[2]), fand ich unter den Oxydations-

[1]) Biochem. Zeitschr. 13, 308 (1908). [2]) A. a. O.

produkten der Weinsäure außer Kohlendioxyd noch Glyoxal, Glyoxylsäure und Formaldehyd.

Ciamician und Silber[1]) aber fanden bei der Autoxydation der Weinsäure keine Glyoxylsäure, wohl aber Glyoxal und eine Säure, die mit Phenylhydrazin das Osazon der Oxybrenztraubensäure lieferte, also entweder Oxybrenztraubensäure oder Glyoxalcarbonsäure. Da ich diese Säuren unbedingt hätte finden müssen, wenn sie in dem von mir untersuchten Reaktionsgemisch vorhanden gewesen wären, und andererseits den Herren Ciamician und Silber Glyoxylsäure nicht hätte entgehen können, so vermutete ich, daß in verschiedenen Phasen der Reaktion andere Produkte auftreten, daß also die von Ciamician und Silber gefundene Säure auch bei der Oxydation der Weinsäure durch Eisensalze entstehe, aber ein vergängliches Zwischenprodukt darstelle. Deshalb stellte ich mir die Aufgabe, die einzelnen Phasen der Photooxydation von Oxysäuren mit Hilfe von Eisensalzen zu untersuchen.

Bei dieser Gelegenheit stieß ich erneut auf die Frage, ob Eisenchlorid in anderer Weise oxydiert als Eisensulfat, d. h. ob vielleicht Eisenchlorid nur dehydriert, während Sulfat wie Nitrat auch Sauerstoff überträgt.[2]) Wenn ich auch keine Reaktion finden konnte, welche die Frage der Sauerstoffübertragung völlig zu klären vermochte, so konnte ich doch feststellen, daß Chlorid und Sulfat einander völlig analog reagieren, verschieden von dem Nitrat, bei dem in der Hauptsache die hydrolytisch abgespaltene Salpetersäure oxydiert. Bei allen Versuchen wurde ausgekochtes Wasser verwendet und die Rohre vor dem Zuschmelzen evakuiert.

Bernsteinsäure wurde mit Ferrichlorid[3]) und mit Ferriammoniumsulfat einen Monat lang belichtet. Kohlendioxyd spaltete sich ab, deutlicher Geruch nach Propionsäure und Aldehyd trat auf. In dem Destillat waren Acet- und Formaldehyd nachweisbar. Die Wiederholung des von Neuberg[4]) angegebenen Versuches ergab, daß Benzoesäure sowohl mit Ferrisulfat als auch mit -chlorid Salicylsäure liefert.

---

[1]) A. a. O.

[2]) Vgl. Benrath, Lehrbuch d. Photochemie. Heidelberg 1912, S. 176.

[3]) Vgl. dies. Journ. [2] 86, 337 (1912).

[4]) Biochem. Zeitschr. 27, 271 (1910).

Es steht außer Frage, daß bei den beiden genannten Reaktionen Sauerstoff übertragen wird, und zwar unter Mitwirkung des Lösungswassers. Die aus Bernsteinsäure erhaltenen Oxydationsprodukte sind dieselben, wie sie sich aus Äpfelsäure bilden. Der Gedanke an die intermediäre Entstehung dieser Säure ist also nicht von der Hand zu weisen. Man könnte an eine Dehydrierung der Bernsteinsäure zu Fumarsäure denken, so daß die Oxydationsgleichung lauten würde:

$$Fe''' + H = Fe'' + H'.$$

Daß tatsächlich mit solcher Dehydrierung gerechnet werden muß, erkennt man daran, daß bei der Oxydation von Bernsteinsäure mit Ferrichlorid Äthylchlorid entsteht.[1]) Dann müßte sich Wasser an die doppelte Bindung anlagern, und die so entstehende Äpfelsäure weiter dehydriert werden. Ähnlich wäre bei der Benzoesäure an Wasseranlagerung und nachherige Dehydrierung zu denken.

Daß solche Anlagerung von Wasser stattfinden kann, wird dadurch bewiesen, daß Kohlenoxyd durch wäßrige Ferrisulfatlösung zu Kohlendioxyd oxydiert wird. Zur Erklärung dieser Reaktion ist die Annahme, daß sich intermediär Ameisensäure bildet, wohl unerläßlich.

Auf größere Schwierigkeiten stößt man, wenn man auf diese Weise die Oxydation der Malonsäure und der Essigsäure erklären will, die beide mit Eisensalzen zwar langsam, aber doch merklich zu Kohlendioxyd und Formaldehyd oxydiert werden, wobei als Zwischenprodukt Glyoxylsäure anzunehmen ist. Die Bildung einer Methingruppe, an die sich sofort Wasser anlagert, hat wenig Wahrscheinlichkeit.

Verlegt man dagegen die Hydrolyse in das Eisensalz, so erhält man für Eisenchlorid und -sulfat nach Werner die analogen Formeln:

$$[Fe(OH_2)_6]Cl_3 = \left[Fe\begin{matrix}(OH)\\(OH_2)_5\end{matrix}\right]Cl_2 + H' + Cl';$$

$$[Fe_2(OH_2)_6](SO_4)_2 = \left[Fe_2\begin{matrix}(OH)_2\\(OH_2)_7\end{matrix}\right](SO_4)_2 + 2H' + SO_4''.$$

Die bei der Oxydationsreaktion sich abspaltende Hydroxylgruppe könnte nun je nach den Umständen dehydrieren und

[1]) Dies. Journ. [2] 86, 337 (1912).

oxydieren. Ein grundsätzlicher Unterschied in der Wirkung der beiden Salze ist aus der Formel nicht zu ersehen, und auch tatsächlich nicht beobachtet worden. Jahrelang andauernde Belichtungsversuche haben gezeigt, daß Schwefelsäure durch Alkohole und Oxysäuren, die kräftigsten Photoreduktionsmittel, nicht reduziert wird, was bei Salzsäure selbstverständlich erscheint.

Auf Grund dieser Versuche hielt ich es für unbedenklich, die Ergebnisse, die man bei Anwendung eines der Ferrisalze mit nicht oxydierendem Anion erhalten hat, zu verallgemeinern. Ich wählte demnach für die späteren Versuche das Ferrisalz, das wegen seiner Beständigkeit und seiner konstanten Zusammensetzung am besten zu dosieren ist, nämlich den Eisenammoniakalaun.

In der Absicht, festzustellen, woher es kommt, daß Ciamician und Silber andere Oxydationsprodukte der Weinsäure fanden als ich, untersuchte ich diese Reaktion stufenweise, wobei mir die gewünschte Aufklärung gelang.

Versuche mit Weinsäure.

Versuch I. 10 g Weinsäure (1 Mol) und 65 g Eisenalaun (1 Mol) wurden in 600 ccm Wasser aufgelöst, die Flüssigkeit mit Kohlendioxyd gesättigt und der Kolben damit angefüllt. Der Hals wurde mit einem Stopfen verschlossen, durch dessen Bohrung ein zu einer feinen Spitze ausgezogenes Glasrohr ging. Als der so vorbereitete und gewogene Apparat am Morgen eines klaren Sommertages dem Sonnenlicht ausgesetzt wurde, ging die Reaktion, unter heftiger Entwicklung von Kohlendioxyd, so lebhaft vor sich, daß die Lösung am Abend desselben Tages entfärbt war. 2 g Kohlendioxyd waren entwichen. Einige Kubikzentimeter der Lösung wurden abdestilliert. Das Destillat reduzierte äußerst schwach ammoniakalische Silberoxydlösung. Will man die bei Gegenwart von Spuren eines Aldehyds auftretende schwache Verfärbung der mit Natronlauge versetzten Silberlösung deutlicher machen, so gibt man zweckmäßig etwas Gipslösung hinzu. Das dann ausfallende Calciumcarbonat adsorbiert das kolloidale Silber und färbt sich dabei grau bis braun.

Die Hauptmenge der Lösung wurde nun mit Natriumacetat und einer Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin versetzt. Es schied sich ein gelber Niederschlag aus, der roh bei 200°, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert bei 204° schmolz und alle Eigenschaften der α,β-Di[phenylhydrazon]-propionsäure besaß, die auch Ciamician und Silber bei der Oxydation der Weinsäure erhalten haben. Wie der Schmelzpunkt des Rohproduktes erkennen läßt, war dieses schon nahezu rein.

Diese Verbindung kann, worauf Ciamician hinweist, aus drei Säuren entstanden sein, nämlich der Oxybrenztraubensäure, $CH_2OH.CO.COOH$, der Tartronaldehydsäure, $CHO.CH(OH).COOH$ oder der Glyoxalcarbonsäure, $CHO.CO.COOH$. Die beiden ersten Säuren entstehen durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus Dioxyfumarsäure, die dritte aus Dioxyweinsäure. Da je ein Mol Weinsäure und Ferrisalz in Reaktion gebracht worden waren, sollte man erwarten, daß Dioxyfumarsäure entstanden sei:

$$C_4H_6O_6 + 2Fe''' = C_4H_4O_6 + 2Fe'' + 2H'.$$

Aus dieser müßte sich dann Kohlendioxyd abspalten, und zwar 2,93 g bei Anwendung von 10 g Weinsäure. Gefunden wurden nur $^2/_3$ dieser Menge. Auch müßte die gesamte Menge der Weinsäure umgewandelt sein. Dies war aber nicht geschehen. Nachdem nämlich die Lösung eingedampft, und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen worden war, ließen sich aus diesem 5 g Monokaliumtartrat gewinnen, entsprechend 4 g Weinsäure.

Mit einem Mol Weinsäure haben also sofort zwei Mole Eisensalz reagiert. Es muß demnach sogleich Dioxyweinsäure und aus dieser Glyoxalcarbonsäure entstanden sein, aus der sich das Osazon gebildet hat. Die von Ciamician aufgeworfene Frage ist also zugunsten der Glyoxalcarbonsäure entschieden.

Versuch II. 10 g Weinsäure (1 Mol) und 130 g Eisenalaun (2 Mole) wurden in 600 ccm Wasser aufgelöst und ebenso behandelt wie die Lösung in Versuch I. Innerhalb eines Tages war die Lösung entfärbt. Die Gewichtsabnahme infolge des Verlustes an Kohlendioxyd betrug 3,75 g. Beim Destillieren einer Probe ging Formaldehyd über, der mittels der Hehner-

schen Probe erkannt wurde. Acetaldehyd war dagegen nicht nachweisbar. Aus der mit Natriumacetat versetzten Lösung fiel durch essigsaures Phenylhydrazin ein gelber Niederschlag, der sich durch Umkrystallisieren aus Benzol in das Osazon der Glyoxalcarbonsäure und das Phenylhydrazon des Glyoxals (Schmp. 174°) zerlegen ließ. Letzteres war in untergeordneter Menge vorhanden.

Daraus kann man schließen, daß die Weinsäure zu Dioxyweinsäure oxydiert wurde, und daß diese unter Abgabe von Kohlendioxyd in Glyoxalcarbonsäure, letztere langsam in Glyoxal überging. Die Bildung von Formaldehyd erscheint zunächst unerklärlich. Entgegen oberflächlicher Vermutung bleibt aber auch die Oxydation nicht bei der Bildung der Dioxyweinsäure stehen, sondern sie geht noch beträchtlich weiter.

Versuch III. 10 g Weinsäure (1 Mol) wurden mit 195 g Eisenalaun (3 Mole) belichtet. Nach nicht ganz zwei Tagen war die Reaktion beendet. Der Gewichtsverlust betrug 6 g. In der Lösung waren reichliche Mengen Formaldehyd vorhanden. Mit Phenylhydrazin fiel aus essigsaurer Lösung ein gelber Niederschlag, der sich zum Teil in Kaliumcarbonat auflöste. Der ungelöst zurückbleibende Teil zeigte nach dem Umkrystallisieren den Schmp. 174°, bestand also aus dem Phenylhydrazon des Glyoxals. Der lösliche Teil wurde durch Salzsäure wieder ausgefällt und aus Benzol umkrystallisiert. Aus dem Schmelzpunkt (143°) ersah ich, daß das Phenylhydrazon der Glyoxylsäure vorlag. Oxalsäure konnte in keiner Probe nachgewiesen werden.

Versuch IV. 10 g Weinsäure (1 Mol) wurden mit 260 g Eisenalaun (4 Mole) belichtet. Nach drei Tagen war die Lösung entfärbt und hatte 7 g an Gewicht verloren. Die Hälfte dieser Lösung wurde untersucht. Sie roch stark nach Formaldehyd, von dem reichliche Mengen abdestillierten, während mit Phenylhydrazin nur ein schwacher Niederschlag ausfiel. Die andere Hälfte der Lösung wurde mit noch 32 g Eisenalaun (einem fünften Mol) versetzt. Kurze Zeit hindurch zeigte sich noch Gasentwicklung, die nach zwei Tagen völlig aufhörte. Von nun an blieb die Lösung nahezu unverändert braun. Ein Teil des Eisensalzes erwies sich aber noch als reduziert.

Aus diesen Versuchen ergibt sich deutlich, daß, abgesehen

von einigen Nebenreaktionen, die Weinsäure durch Eisensalze völlig zu Kohlendioxyd oxydiert wird im Sinne der Gleichung:

$$C_4H_6O_6 + 2H_2O + 10Fe''' = 4CO_2 + 10H^{\cdot} + 10Fe''.$$

Von Interesse ist es nun, auf Grund der Reaktionsprodukte die Zwischen- und die Nebenprodukte festzustellen.

Als erstes Zwischenprodukt wurde oben schon die Dioxyweinsäure vermutet. Da diese aus Weinsäure unter Reduktion von zwei Molen Eisenalaun entsteht, so muß sie selbst noch drei, oder, da Nebenreaktionen auftreten, jedenfalls mehr als zwei Mole Eisenalaun reduzieren.

Dioxyweinsäure ist als starkes Reduktionsmittel bekannt. Nicht nur Edelmetallsalze, sondern auch Ferriverbindungen werden durch sie im Dunkeln reduziert.

5 g dioxyweinsaures Natrium (1 Mol) wurden in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und mit einer Lösung von 20 g Eisenalaun ($^4/_5$ Mol) versetzt und gekocht. Es entwickelte sich Kohlendioxyd, und das Ferrisalz wurde reduziert. Dann wurden noch 5 g Eisenalaun hinzugegeben, so daß auf ein Mol Dioxyweinsäure genau ein Mol Eisenalaun entfiel, und noch eine Stunde lang gekocht. Die Kohlensäureentwicklung hörte auf, bevor die Reduktion des Ferrisalzes ganz vollendet war. Aus der nahezu farblosen Lösung fiel mit Phenylhydrazin ein dicker, gelber Niederschlag, der roh bei 136°, nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 143° schmolz und sich als das Phenylhydrazon der Glyoxylsäure erwies.

Die beim Kochen der Lösung von Dioxyweinsäure entstehende Tartronsäure [1]) wird anscheinend zu Mesoxalsäure oxydiert, die Kohlensäure abspaltet und dabei in Glyoxylsäure übergeht, womit die Reaktion im Dunkeln ein Ende erreicht hat:

$$\begin{matrix}\mathrm{COOH}\\ \mathrm{C(OH)_2}\\ \mathrm{C(OH)_2}\\ \mathrm{COOH}\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}\mathrm{CHO}\\ \mathrm{CO}\\ \mathrm{COOH}\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}\mathrm{COOH}\\ \mathrm{CHOH}\\ \mathrm{COOH}\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}\mathrm{COOH}\\ \mathrm{CO}\\ \mathrm{COOH}\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}\mathrm{CHO}\\ \mathrm{COOH}\end{matrix}.$$

Im Lichte und in der Kälte verläuft die Reaktion etwas anders, indem nicht nur ein, sondern drei Mole des Eisensalzes durch ein Mol Dioxyweinsäure reduziert wurden.

---

[1]) Vgl. V. Meyer-Jacobson, Lehrbuch, II. Aufl., Bd. I. 2, S. 1207.

5 g dioxyweinsaures Natrium wurden in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und mit einer Lösung von 75 g Eisenalaun in 250 ccm Wasser versetzt und belichtet. Die Reaktion setzte mit solcher Heftigkeit ein, daß sie nach zwei hellen Novembertagen beendet war. Das Reaktionsgemisch gab mit Phenylhydrazin keinen Niederschlag, das Destillat zeigte äußerst schwache Formaldehydreaktion, was auf intermediäre Bildung von wenig Glyoxylsäure hinweist. In der Hauptsache aber verläuft die Reaktion im Sinne der Gleichung:

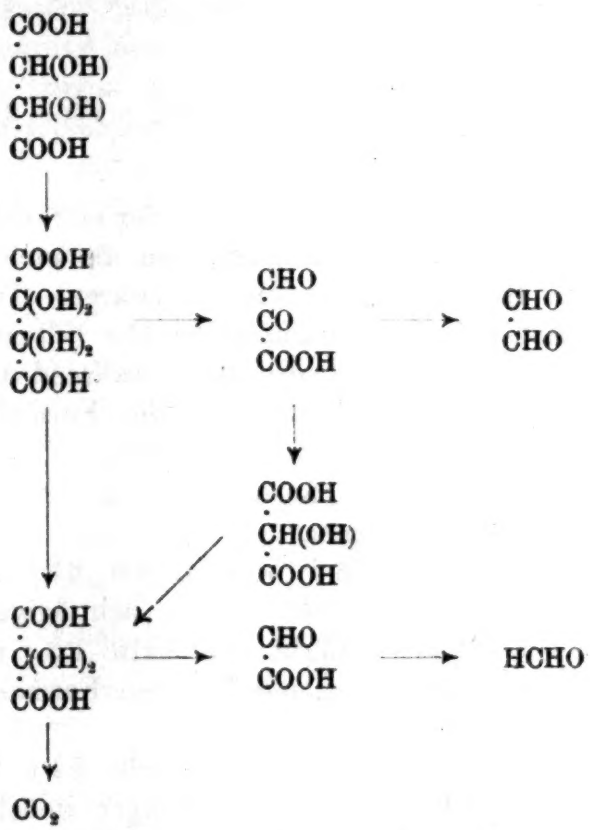
$$C_4H_6O_8 + 6\,Fe''' = 4\,CO_2 + 6\,H^{\cdot} + 6\,Fe''.$$

Es liegt demnach kein Hinderungsgrund vor, die Dioxyweinsäure, die bei der Photooxydation nahezu vollständig und rasch in Kohlendioxyd verwandelt wird, zu den Zwischenprodukten zu rechnen. Damit wäre die Bildung der Glyoxalcarbonsäure, die aus Dioxyweinsäure durch Abspaltung von Kohlendioxyd entstehen kann, erklärt. Da aber die Glyoxalcarbonsäure im Verlaufe der Reaktion verschwindet, so muß auch sie zu den Zwischenprodukten gerechnet werden. Sie kann sich in zweierlei Weise umsetzen. Einmal spaltet sie Kohlendioxyd ab und bildet Glyoxal, das nur äußerst langsam oxydiert wird, andererseits lagert sie Wasser an unter Bildung von Tartronsäure, die zu Mesoxalsäure oxydiert wird. Gehört aber Mesoxalsäure zu den Zwischenprodukten, dann muß sie rasch durch zwei Mole Eisenalaun zu Kohlendioxyd oxydiert werden können.

2 g mesoxalsaures Barium wurden in verdünnter Salzsäure aufgelöst, die Lösung mit einer solchen von 7,2 g Eisenalaun (1 Mol) in 50 ccm Wasser versetzt, das Bariumsulfat abfiltriert und das Filtrat belichtet. Im Laufe eines hellen Dezembertages entfärbte sich die Lösung. Ein zweites Mol Eisenalaun (7,2 g) wurde zu der Lösung hinzugefügt. Es wurde weitgehend, aber nicht vollständig reduziert. Das Destillat wies schwache Formaldehydreaktion auf. Formaldehyd kann aber unter den gegebenen Bedingungen nur bei der Photolyse der aus Mesoxalsäure gebildeten Glyoxylsäure entstehen.

Daß diese tatsächlich bei der Photolyse der Mesoxalsäure sich bildet, wurde leicht nachgewiesen. Die Geschwindigkeit der Photolyse ist aber viel geringer als die der Oxydation.

Die photochemische Oxydation der Weinsäure verläuft also nach folgendem Schema:



Das überwiegende Produkt ist Kohlendioxyd; Glyoxal und Formaldehyd sind Nebenprodukte; von den Zwischenprodukten wurden nur Glyoxalcarbonsäure und Glyoxylsäure gefaßt. Für die Entstehung dieser Stoffe gibt dieses Schema eine lückenlose Erklärung.

Versuche mit anderen Oxysäuren.

In ähnlicher Weise wie Weinsäure wurden auch andere Oxysäuren auf ihre Oxydierbarkeit durch Ferrisalz untersucht. Manche wurden glatt zu den ihnen entsprechenden Ketosäuren oxydiert, bei anderen stellten sich unvorhergesehene Hindernisse ein.

10 g (1 Mol) Citronensäure wurden mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure und 46 g Eisenalaun in 300 ccm Wasser aufgelöst, die Lösung mit Kohlendioxyd gesättigt und be-

lichtet. Nach zwei hellen Maitagen war die Lösung entfärbt und hatte 6,0 g Kohlendioxyd verloren, während die Reaktionsgleichung,

$$\begin{array}{l} CH_2.COOH \\ C(OH).COOH + 2Fe''' = \\ CH_2.COOH \end{array} \quad \begin{array}{l} CH_2 \\ CO \\ CH_2 \end{array} + 3CO_2 + 2H^{\cdot} + 2Fe'',$$

den Verlust von 6,88 g CO_2 verlangt. Zu der entfärbten Lösung wurden noch 10 g Eisenalaun hinzugegeben, die auch nach fünfmonatelangem Belichten nicht entfärbt waren. Das acetonhaltige Destillat reduzierte ammoniakalische Silberoxydlösung und gab deutliche Formaldehydreaktion, während Acetaldehyd nicht nachweisbar war. Die Bildung des Formaldehyds ist noch nicht aufgeklärt. Er könnte bei der Oxydation des Acetons, vielleicht auch der Säure selbst, auf dem Wege einer Nebenreaktion entstanden sein.

5 g Glykolsäure (1 Mol) wurden mit 64 g Eisenalaun und 500 ccm Wasser belichtet. Nach achttägiger Sonnenwirkung war die Lösung entfärbt. Sie hatte 1,3 g an Gewicht verloren. In dem Reaktionsgemisch waren Formaldehyd und Glyoxylsäure nachweisbar.

10 g Äpfelsäure vermochten nicht 72 g Eisenalaun (= 1 Mol) zu entfärben, trotz monatelanger Belichtung. Es schieden sich sauer reagierende eisenhaltige Flocken ab, in der Lösung waren Acet- und Formaldehyd nachweisbar. Die Entstehung des letzteren ist, ebenso wie bei der Oxydation der Citronensäure, noch nicht klargestellt.

2. Die Oxydationswirkung von Carbonsäuren.

Zur Erklärung zahlreicher biologischer Erscheinungen wäre es wünschenswert, nicht nur Sauerstoff-, sondern auch Wasserstoffüberträger zu besitzen, die in den Pflanzen in reichlichen Mengen vorkommen. Die Vermutung, daß Ameisen- oder Oxalsäure unter Abspaltung von Kohlendioxyd als Wasserstoffüberträger wirken könnten, hat sich nicht bestätigt. Es stellte sich sogar heraus, daß Carbonsäuren Oxyverbindungen gegenüber als Oxydationsmittel auftreten können, indem sie zu den entsprechenden Aldehyden reduziert werden.

Die Säure wurde zugleich mit der Hydroxylverbindung in ausgekochtem Wasser aufgelöst, und das als Reaktionsgefäß dienende Glasrohr evakuiert und zugeschmolzen. Autoxydation war also ausgeschlossen. Die Reaktionszeit betrug ein Jahr. Trotz dieser langen Zeit blieb die Umsetzung äußerst unvollständig. Im folgenden sind die Ergebnisse aufgeführt. Formaldehyd wurde immer nach der Hehnerschen, Acetaldehyd nach der Hantzschschen Methode nachgewiesen.

Ameisensäure und Äthylalkohol: Geruch nach Ester, Formaldehyd, Acetaldehyd.

Essigsäure und Methylalkohol: Geruch nach Ester, Formaldehyd, Acetaldehyd.

Essigsäure und Äthylalkohol: Geruch nach Ester, Acetaldehyd, kein Formaldehyd.

Es liegt also offenbar eine umgekehrte Cannizzarosche Reaktion vor, indem der in der ersten Phase sich bildende Ester in die beiden Aldehyde zerfällt:

$$R_1.COOCH_2.R_2 \rightarrow R_1.CHO + R_2.CHO.$$

Ameisensäure und Äpfelsäure: Kohlendioxyd, Formaldehyd, Acetaldehyd.

Ameisensäure und Citronensäure: Kohlendioxyd, Formaldehyd, Aceton.

Ameisensäure und Aceton: Formaldehyd.

Oxalsäure und Aceton: Kohlendioxyd, Ameisensäure, Formaldehyd.

Ob Oxysäuren, wie Äpfel- und Citronensäure, in ähnlicher Weise intramolekular umgelagert werden, muß noch geprüft werden. Angaben darüber kann ich erst nach Ablauf des nächsten Sommers machen, wenn mir neues Versuchsmaterial zur Verfügung steht.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

148. Hydrazide und Azide organischer Säuren;

von

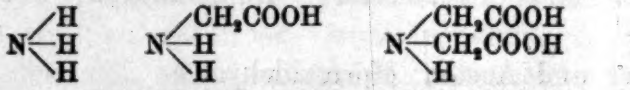
Theodor Curtius.

XXXIII. Abhandlung.

Über die Einwirkung von Hydrazin und salpetriger Säure auf Di- und Triglykolamidsäureester;

von **Theodor Curtius** und **Otto Hofmann.**[1])

Die sogenannten Glykolamidsäuren leiten sich vom Ammoniak durch Ersatz der Wasserstoffatome durch den Essigsäurerest $(CH_2.COOH)'$ ab:



Ammoniak	Monoglykolamidsäure	Diglykolamidsäure	Triglykolamidsäure

Wie man sieht, ist das erste Glied dieser Reihe das wohl bekannte Glykokoll, die Aminoessigsäure. Die beiden folgenden Glieder, die Diglykolamidsäure und die Triglykolamidsäure, jetzt meist Iminodiessigsäure und Nitrilotriessigsäure benannt, wurden zuerst von Heintz[2]) dargestellt.

Nach der letzten von Heintz angegebenen einfachsten Methode[3]) wird Monochloressigsäure mit überschüssigem Am-

---

[1]) Otto Hofmann, „Über die Einwirkung von Hydrazin und salpetriger Säure auf Di- und Triglykolamidsäureester". Inaug.-Diss. Heidelberg 1910. Druck von J. Hanzelky.

[2]) Ann. Chem. **122**, 257 (1862); **124**, 297 (1862); **136**, 213 (1865); **145**, 49 (1868).

[3]) Ann. Chem. **145**, 49 (1868).

moniak mehrere Stunden lang gekocht, der entstandene Salmiak durch Auskrystallisieren entfernt und die Triglykolamidsäure mit starker Salzsäure gefällt; im Filtrat verbleiben Diglykolamidsäure und Glykokoll als leicht lösliche Chlorhydrate. Das Filtrat wird von neuem ammoniakalisch gemacht und, nachdem der dabei entstandene Salmiak abgeschieden, mit frisch gefälltem überschüssigem Zinkcarbonat zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit warmem Wasser ausgewaschen, wodurch Glykokoll in Lösung geht. Er besteht zum Teil aus diglykolamidsaurem Zink, das mit dem überschüssigen Zinkcarbonat in heißem Wasser suspendiert wird und durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff die freie Diglykolamidsäure liefert. Das Verfahren leidet an Langwierigkeit und großer Umständlichkeit.

Bedeutend später ist man zu den Polyglykolamidsäuren gelangt, indem man von ihren Nitrilen ausging, deren Darstellung durch Kondensation von Cyanwasserstoff mit Hexamethylentetramin zuerst von Eschweiler[1]) angegeben wurde:

I. $C_6H_{12}N_4 + 6\,HCN = 3\,NH(CH_2CN)_2 + NH_3$,
Hexamethylentetramin — Diglykolamidsäurenitril

II. $C_6H_{12}N_4 + 6\,HCN = 2\,N(CH_2CN)_3 + 2\,NH_3$.
Triglykolamidsäurenitril

Die Reaktion erfolgt im Sinne der Gleichung II, wenn reichlich Salzsäure zugegen ist, um das in doppelter Menge auftretende Ammoniak zu binden. Diese Nitrile werden durch kochende Barytlauge in die Bariumsalze der entsprechenden Säuren übergeführt, aus denen dann Schwefelsäure die Säuren selbst in Freiheit setzt.

In neuerer Zeit hat Jongkees[2]) das Eschweilersche Verfahren zur Darstellung von Iminoacetonitril verbessert. Er hat dann zum erstenmal seit Heintz die Diglykolamidsäure einer ausfürlichen, sehr interessanten Untersuchung unterworfen, die alten Heintzschen Angaben nachgeprüft und eine große Anzahl neuer, charakteristischer Derivate der Säure dargestellt.

[1]) Ann. Chem. 278, 230 (1894).
[2]) Rec. trav. chim. 27, 287 (1908).

Vor kurzem sind Bailey und Snyder[1]) auf einem neuen Wege, nämlich durch Anlagerung von Cyanwasserstoff an Methylenaminoacetonitril, zum Iminoacetonitril gelangt

$$CNH + CH_2{:}NCH_2CN = CNCH_2NHCH_2CN$$

und haben dasselbe weiter in die zuerst von Curtius und Hussong[2]) aus Hydrazin und Monochloressigsäure dargestellte Hydrazinodiessigsäure übergeführt nach dem Schema:

$$NH(CH_2CN)_2 \xrightarrow{\text{Verseifung}} NH(CH_2COOH)_2$$

$$\xrightarrow{HNO_2} NON(CH_2COOH)_2 \xrightarrow{\text{Reduktion}} NH_2N(CH_2COOH)_2.$$

Für unsere Untersuchungen bedurften wir der Ester der Di- und Triglykolamidsäure, um diese der Einwirkung von Hydrazin auszusetzen.

Die Versuche von Heintz, Ester der Diglykolamidsäure zu gewinnen, waren nicht gelungen. Beim Erhitzen des Silbersalzes mit Jodäthyl resultierte der Äthylester[3]) einer Äthyldiglykolamidsäure,

$$C_2H_5 . N\begin{matrix}CH_2COOC_2H_5\\CH_2COOC_2H_5\end{matrix},$$

indem gleichzeitig der Iminowasserstoff in Reaktion trat. Auch in den Umsetzungsprodukten von Monochloressigsäureester und Ammoniumcarbonat konnte Heintz nach dem Verseifen[4]) nur geringe Mengen von Diglykolamidsäure nachweisen.

Curtius, Darapsky und Müller hatten im hiesigen Laboratorium gefunden[5]), daß ein als Glykokollmethylesterchlorhydrat bezogenes Präparat bei dem üblichen Diazotieren neben Diazoessigester beträchtliche Mengen eines höher siedenden Öles ergab, welches sich als Nitrosodiglykolamidsäuremethylester,

$$NO . N\begin{matrix}CH_2COOCH_3\\CH_2COOCH_3\end{matrix},$$

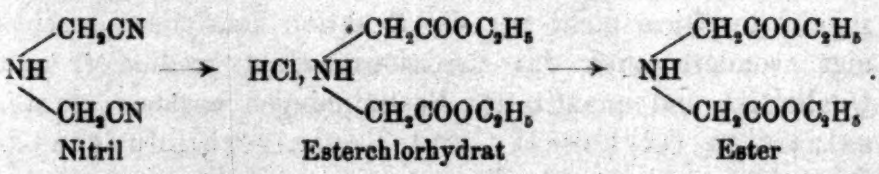
erwies. Das verwandte Glykokoll mußte also durch Einwirkung

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 935 (1915).
[2]) Dies. Journ. [2] 83, 254 (1911).
[3]) Ann. Chem. 145, 229 (1868).
[4]) Ann. Chem. 141, 357 (1867).
[5]) Ber. 41, 356 (1908).

von Ammoniak auf Chloressigsäure dargestellt worden sein, wobei ja, wie Heintz zuerst zeigte, auch Diglykolamidsäure entsteht. Aus diesem Gemisch von Glykokoll und Diglykolamidsäure war dann durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure dasjenige der Esterchlorhydrate erhalten worden.

Der eine von uns[1]) hatte schon vor langer Zeit gelegentlich seiner Studien über die Gewinnung von Glykokoll die Heintzschen Versuche, auf Monochloressigsäure Ammoniak einwirken zu lassen, in der Weise abgeändert, daß Chloressigsäure mit Chlorzinkammoniak verschmolzen wurde. Dabei hatte er neben wenig Glykokoll Di- und Triglykolamidsäure erhalten. Es erschien nicht unlohnend, diesen Versuch zu wiederholen, das Gemisch der drei Säuren aber unmittelbar mit Salzsäure und Alkohol zu esterifizieren, die Esterchlorhydrate mit Alkali zu zerlegen und die drei freien Ester nach dem E. Fischerschen Verfahren durch Destillation unter stark vermindertem Druck zu trennen. Nach unseren Beobachtungen ist diese Methode in der Tat sehr wohl durchführbar.

Inzwischen war die Synthese der Diglykolamidsäure nach Eschweiler[2]) aus dem Nitril von Jongkees[3]) verbessert und zur Darstellung größerer Mengen der Säure verwandt worden. Wir haben daher weiterhin auch dieses bequeme Verfahren mit Vorteil benutzt. Zur Darstellung des Esters hat Jongkees das Nitril zuerst verseift und dann die Säure verestert. Wir haben gefunden, daß das Nitril mit alkoholischer Salzsäure direkt und in befriedigender Ausbeute sich in den salzsauren Ester überführen läßt; aus letzterem haben wir dann durch Zerlegung mit Alkali große Mengen Diglykolamidosäurediäthylester bereitet:

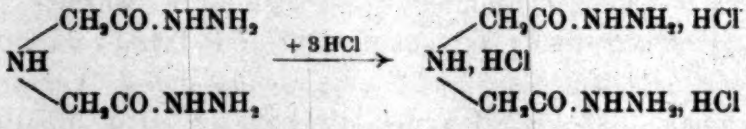


Auf gleichem Wege haben jüngst Dubsky und Grä-

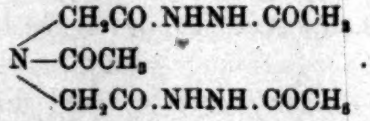
[1]) Curtius.
[2]) Ann. Chem. 278, 230 (1894).
[3]) Rec. trav. chim. 27, 296 (1908).

nacher[1]) das entsprechende Dimethylesterchlorhydrat unmittelbar aus dem Nitril dargestellt

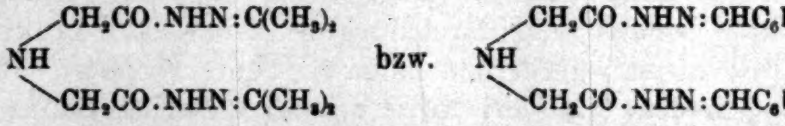
Diglykolamidsäurediäthylester bildet ein unter stark vermindertem Druck unzersetzt siedendes Öl. Wird dieser Ester in überschüssiges Hydrazinhydrat eingetragen, so entsteht unter spontaner Erwärmung das normale Hydrazid als prächtig krystalliner Körper. Dihydrazid und sekundäres Amin zugleich liefert die Verbindung mit drei Molekülen Salzsäure ein Trihydrochlorid:



Mit Essigsäureanhydrid entsteht analog die Triacetylverbindung,



Als diprimäres Hydrazid kondensiert sich Diglykolamidsäurehydrazid mit zwei Molekülen Keton oder Aldehyd; so entstehen mit Aceton bzw. Benzaldehyd die Verbindungen,

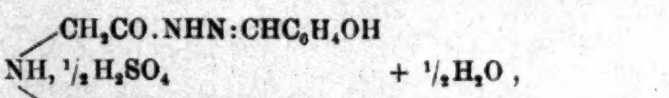


Beim Versuch, die Kondensation des Hydrazids mit Aldehyden, die in wäßriger Lösung nur sehr langsam vor sich geht, durch Säurezusatz zu beschleunigen, zeigte der gänzlich veränderte Schmelzpunkt der ausfallenden Produkte, daß die zugesetzte Säure nicht nur die Reaktion katalytisch beschleunigt, sondern auch das Reaktionsprodukt modifiziert hatte. Qualitative und quantitative Bestimmungen ergaben ammonsalzartige Oxybenzal- und Benzalverbindungen des Diglykolamidsäurehydrazids stets mit einem Gehalt an Wasser, das im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Kali, ja selbst beim längeren Erhitzen im Toluolbad nicht entweicht!

---

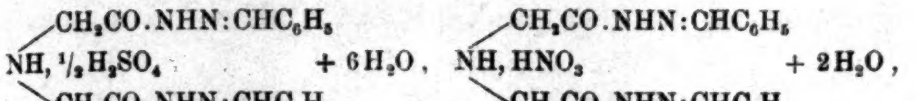
[1]) Ber. 50, 1692 (1917).

An derartigen Salzen wurden mit den verschiedenen Säuren dargestellt:



$$\begin{matrix}CH_2CO.NHN{:}CHC_6H_4OH\\ NH,\ ^1/_2H_2SO_4\\ CH_2CO.NHN{:}CHC_6H_4OH\end{matrix} + {}^1/_2H_2O,$$

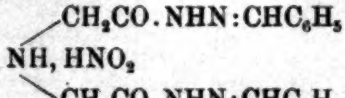
Bis-o-oxybenzaldiglykolamidsäurehydrazidsulfat



$$\begin{matrix}CH_2CO.NHN{:}CHC_6H_5\\ NH,\ ^1/_2H_2SO_4\\ CH_2CO.NHN{:}CHC_6H_5\end{matrix} + 6H_2O, \qquad \begin{matrix}CH_2CO.NHN{:}CHC_6H_5\\ NH,\ HNO_3\\ CH_2CO.NHN{:}CHC_6H_5\end{matrix} + 2H_2O,$$

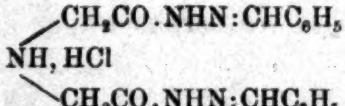
Bisbenzaldiglykolamidsäure-hydrazidsulfat

Bisbenzaldiglykolamidsäure-hydrazidnitrat



$$\begin{matrix}CH_2CO.NHN{:}CHC_6H_5\\ NH,\ HNO_2\\ CH_2CO.NHN{:}CHC_6H_5\end{matrix} + 2H_2O,$$

Bisbenzaldiglykolamidsäurehydrazidnitrit



$$\begin{matrix}CH_2CO.NHN{:}CHC_6H_5\\ NH,\ HCl\\ CH_2CO.NHN{:}CHC_6H_5\end{matrix} + 2H_2O.$$

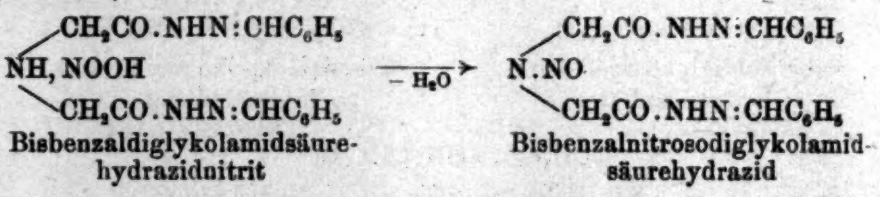
Bisbenzaldiglykolamidsäurehydrazidchlorhydrat

Letzteres entsteht unmittelbar aus dem Trichlorhydrat des Hydrazids beim Schütteln mit Benzaldehyd in wäßriger Lösung.

Eine derartige Salzbildung bei Aldehydkondensationsprodukten von Säurehydraziden ist bisher noch niemals beobachtet worden. Sie ist aber nicht unnatürlich; bildet doch auch die freie Diglykolamidsäure Salze, wenigstens mit starken Säuren, letztere dissoziieren allerdings sehr stark in wäßriger Lösung und werden zum Teil auch beim Eindampfen auf dem Wasserbade wieder in ihre Komponenten zerlegt. Bei obigen Salzen der Hydrazidbenzalverbindungen dagegen ist ihr geringes Dissoziierungsvermögen auffällig; sie lösen sich sämtlich nur sehr schwierig mit saurer Reaktion in Wasser und scheiden sich daher stets beim Vermischen der Komponenten in saurer Lösung aus. Am interessantesten ist das Nitrit. Aus dem Chlorhydrat der Benzalverbindung entsteht es mit wäßriger Natriumnitritlösung, da es in Wasser noch viel schwerer löslich ist als das Hydro-

chlorid. Umgekehrt erhält man aus dem Nitrit in alkoholischer Lösung mit ätherischer Salzsäure das Chlorhydrat.

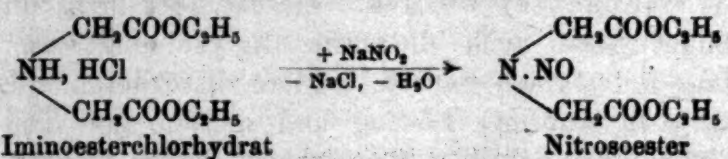
Wie der eine von uns[1]) vor längerer Zeit gefunden, gehen die salpetrigsauren Salze sekundärer Benzylamine beim Kochen mit Alkohol allmählich in die zugehörigen Nitrosamine über; in entsprechender Weise sollte aus Bisbenzaldiglykolamidsäurehydrazidnitrit das bekannte Nitrosobisbenzaldiglykolamidsäurehydrazid[2]) entstehen:



Bisbenzaldiglykolamidsäurehydrazidnitrit — Bisbenzalnitrosodiglykolamidsäurehydrazid

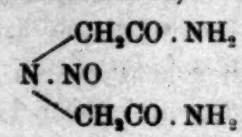
Das Nitrit wurde mehrere Stunden lang mit absolutem Alkohol am Rückflußkühler erhitzt, ohne daß es in die Nitrosoverbindung überging. Ebensowenig trat beim Erhitzen im Toluolbad die gewünschte Wasserabspaltung ein. Auch gelang es nicht, aus einer alkoholischen Lösung des Nitrits durch Zusatz der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge und Verdünnen mit Wasser die salpetrige Säure zu entfernen und die normale Benzalverbindung der Diglykolamidsäure zu regenerieren.

Leitet man in Diglykolamidsäurediäthylester nitrose Gase, so wird der Iminowasserstoff durch die Nitrosogruppe ersetzt. Sofort entsteht das Nitrosoprodukt beim Versetzen einer Lösung des salzsauren Iminoesters mit Natriumnitrit:



Iminoesterchlorhydrat — Nitrosoester

Löst man den Nitrosoester in alkoholischem Ammoniak, so fällt Nitrosodiglykolamidsäureamid,

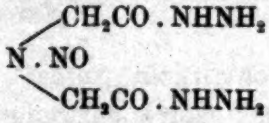


krystallinisch aus.

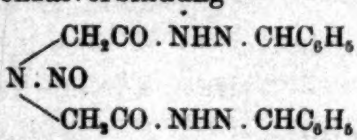
---

[1]) Curtius, dies Journ. [2] 62, 85 (1900).
[2]) Curtius, Darapsky u. Müller, Ber. 41, 358 (1908).

Mit Hydrazinhydrat liefert der Nitrosoester fast quantitativ das schon von Curtius, Darapsky und Müller[1]) beschriebene Nitrosodiglykolamidsäurehydrazid,

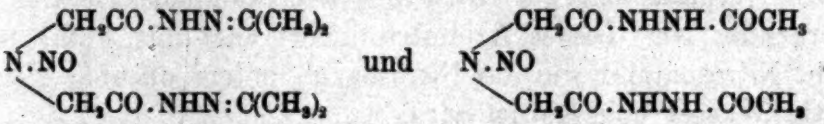


Für dessen Benzalverbindung



geben die gleichen Autoren den Schmp. 215° an; wir fanden nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt der so erhaltenen Nadeln etwas niedriger, nämlich bei 209°. Infolge des Ersatzes des Iminowasserstoffatoms durch die Nitrosogruppe ist diese Benzalverbindung nicht mehr fähig, bei ihrer Entstehung in Gegenwart von Säuren Salzbildung einzugehen. Wird Nitrosodiglykolamidsäurehydrazid in salzsaurer Lösung mit Benzaldehyd kondensiert, so entsteht die säurefreie Benzalverbindung von obigem Schmelzpunkt.

Zur weiteren Charakterisierung des Nitrosohydrazids haben wir noch die Aceton- und Acetylverbindung dargestellt:

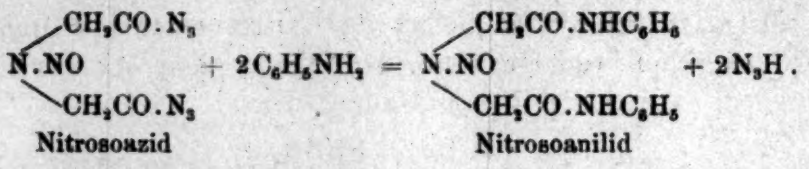


Curtius, Darapsky und Müller[2]) hatten aus Nitrosodiglykolamidsäurehydrazid und salpetriger Säure ein gelbes Öl erhalten, das als Azid der Nitrosodiglykolamidsäure angesprochen wurde.

Unsere Versuche bestätigten diese Annahme. Wir konnten so leicht aus dem Nitrosohydrazid in wäßriger Lösung mit der berechneten Menge Salzsäure und Nitrit quantitativ das schwer lösliche, ölige, explosive Nitrosoazid in größeren Mengen darstellen. Letzteres gab mit Anilin das gut krystallisierende normale Anilid:

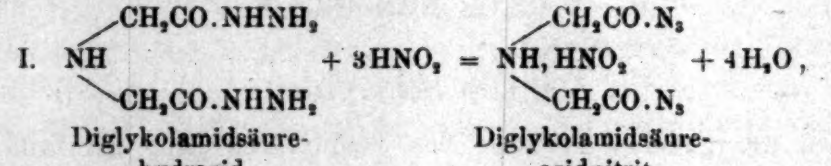
---

[1]) Ber. 41, 357 (1908).
[2]) Ber. 41, 358 (1908).

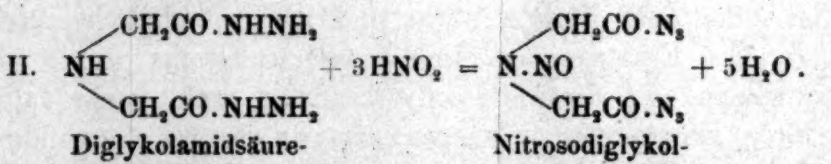


Nitrosoazid — Nitrosoanilid

Diglykolamidsäurehydrazid selbst konnte bei der Einwirkung von salpetriger Säure entweder das Nitrit des Azids oder obiges Nitrosoazid liefern:



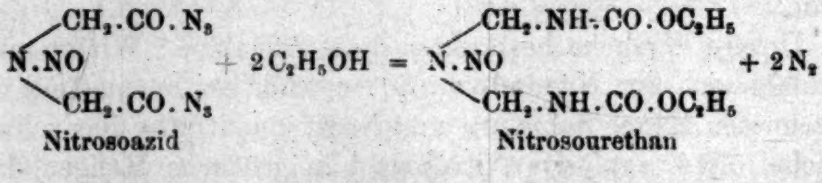
Diglykolamidsäurehydrazid — Diglykolamidsäureazidnitrit



Diglykolamidsäurehydrazid — Nitrosodiglykolamidsäurereazid

In der Tat erhält man dabei im Sinne von Gleichung I eine von dem öligen Nitrosoazid gänzlich verschiedene, in feinen weißen Nadeln krystallisierende Substanz, die beim Erhitzen verpufft und als Nitrit des Diglykolamidsäureazids zu betrachten ist. Dieses Azidnitrit liefert aber mit Anilin dasselbe Nitrosoanilid wie das Nitrosoazid, indem offenbar gleichzeitig Wasser abgespalten wird.

Verkocht man das Nitrosoazid mit wasserfreiem Alkohol, so entsteht in normaler Weise unter Entweichen von zwei Molekülen Stickstoff das schön krystallisierende Nitrosourethan:



Nitrosoazid — Nitrosourethan

Versetzt man die Krystalle des Nitrosourethans mit kalter konzentrierter Salzsäure, so lösen sie sich wie Soda unter Aufbrausen und Entwicklung von roten Gasen auf. Beim Eindunsten im Vakuum hinterbleibt ein nur schwer erstarrendes zähes Öl. Das so erhaltene Produkt vom Schmp. 102° erwies

sich überraschenderweise als identisch mit dem von Conrad und Hock[1]) beschriebenen Anhydroformaldehydurethan,

$$CH_2{:}N.CO.OC_2H_5 \quad \text{bzw.} \quad \begin{array}{l} C_2H_5O.CO.N\text{—}CH_2 \\ \qquad\qquad\quad \dot{C}H_2.\dot{N}.CO.OC_2H_5 \end{array}.$$

Das Nitrosourethan spaltet somit bei obiger Hydrolyse nicht nur die Nitrosogruppe, sondern zugleich auch die hierdurch entstehende freie Iminogruppe ab; aus einem Molekül Nitrosourethan bilden sich so unter Zerfall der offenbar sehr unbeständigen Kette des Iminodimethylamins, $(NH.CH_2.NH.CH_2.NH)''$, zunächst zwei Moleküle Oxymethylurethan und aus diesem spontan unter Wasseraustritt Anhydroformaldehydurethan:

$$\begin{array}{l} \quad\;\; CH_2.NH.CO.OC_2H_5 \\ N.NO \\ \quad\;\; CH_2.NH.CO.OC_2H_5 \end{array} \xrightarrow[-\,NOOH]{+\,H_2O} \begin{array}{l} \quad\;\; CH_2.NH.CO.OC_2H_5 \\ NH \\ \quad\;\; CH_2.NH.CO.OC_2H_5 \end{array}$$

$$\xrightarrow[-\,NH_3]{+\,2H_2O} \begin{array}{l} HO.CH_2.NH.CO.OC_2H_5 \\ HO.CH_2.NH.CO.OC_2H_5 \end{array}$$

$$\xrightarrow[-\,2H_2O]{} \begin{array}{l} C_2H_5O.CO.N\text{—}CH_2 \\ \qquad\qquad\quad \dot{C}H_2.\dot{N}.CO.OC_2H_5 \end{array}.$$

Man sollte danach auch die Entstehung von Salmiak erwarten; indessen war der beim Eindunsten des Nitrosourethans mit Salzsäure erhaltene Sirup hiervon gänzlich frei. Das Ammoniak wird somit wahrscheinlich durch die salpetrige Säure sofort weiter unter Stickstoffentwicklung zersetzt.

Erhitzt man das Nitrosourethan mit verdünnter Salzsäure im Rohr, so wird es völlig hydrolysiert. Es entstehen neben salpetriger Säure bzw. Stickstoff nur Ammoniak, Formaldehyd, Kohlensäure und Alkohol; in analoger Weise zerfällt das Urethan auch beim Kochen mit Barytwasser:

$$\begin{array}{l} \quad\;\; CH_2.NH.CO.OC_2H_5 \\ N.NO \\ \quad\;\; CH_2.NH.CO.OC_2H_5 \end{array} + 5H_2O = NOOH + 3NH_3 + 2HCHO + 2CO_2 + 2C_2H_5OH.$$

Bei der Zersetzung des Nitrosodiglykolamidsäureazids mit Wasser ist große Vorsicht geboten. Das Öl löst sich in heißem

[1]) Ber. 36, 2207 (1903).

Wasser auf. Stickstoff und Kohlensäure entweichen neben Spuren von Stickstoffwasserstoff. Die im Vakuum konzentrierte Lösung hinterläßt den in Wasser spielend löslichen Harnstoff als nicht krystallisierbaren Rückstand.

Triglykolamidsäureäthylester hat zuerst Heintz[1]) aus dem Silbersalz der Säure und Jodäthyl dargestellt. Für unsere Untersuchungen haben wir den Ester zunächst aus Monochloressigsäure und Ammoniak oder Chlorzinkammoniak, wie bereits S. 205 beschrieben, neben Glykokollester und Diglykolamidsäureester gewonnen. Später haben wir größere Mengen des Esters aus Nitrilotriacetonitril bereitet. Versuche, das Nitril direkt — entsprechend dem Nitril der Diglykolamidsäure — mit alkoholischer Salzsäure in den Ester überzuführen, ergaben keine befriedigenden Ausbeuten. Mit besserem Erfolg wurde das Nitril zuerst zu Triglykolamidsäure verseift und aus letzterer mit Alkohol und Chlorwasserstoff der gewünschte Ester erhalten.

Hydrazinhydrat wirkt auf Triglykolamidsäureester auch in der Hitze nur langsam ein. Das glasige, amorphe Hydrazid gibt beim Anrühren mit ätherischer Salzsäure ein Tetrahydrochlorid als weißes, körniges, sehr hygroskopisches Pulver:

$$N(CH_2CO.NHNH_2)_3 \xrightarrow{+\,4\,HCl} HCl,\,N(CH_2CO.NHNH_2,\,HCl)_3.$$

Im Gegensatz zum Hydrazid zeigt die beim Digerieren mit Aceton daraus entstehende Acetonverbindung,

$$N(CH_2CO.NHN{:}C(CH_3)_2)_3,$$

ein außerordentliches Krystallisationsvermögen.

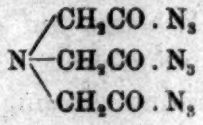
Aus dieser haltbaren, reinen Verbindung lassen sich andere Derivate des Hydrazids gewinnen, indem das Acetonyl bekanntlich hydrolytisch leicht verdrängt wird. So entsteht Benzaltriglykolamidsäurehydrazid,

$$N(CH_2CO.NHN{:}CHC_6H_5)_3,$$

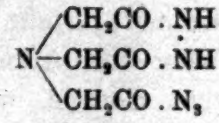
[1]) Ann. Chem. 140, 264 (1866).

aus der Acetonverbindung oder auch aus dem amorphen Hydrazid beim Schütteln der wäßrigen Lösungen mit Benzaldehyd als krystalliner Niederschlag.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Triglykolamidsäurehydrazid erhält man neben in Äther leicht löslichen, sehr explosiven Blättchen ein in Äther und Wasser schwer lösliches Produkt; erstere stellen wahrscheinlich das normale Triazid, letztere vielleicht ein Hydrazi-azid[1]) dar:



Triazid



Hydraziazid

Experimentelles.

Darstellung von Di- und Triglykolamidsäureester aus Chloressigsäure.

I. Einwirkung von Chlorzinkammoniak auf Chloressigsäure.

260 g Chlorzinkammoniak mit einem Gehalt von 7,5 % Ammoniak wurden mit 100 g Monochloressigsäure im Rundkolben 5 Stunden lang auf dem Kochsalzbad verschmolzen. Die grünbraun fluoreszierende Schmelze wurde mit 500 ccm Alkohol versetzt, mit Salzsäuregas gesättigt und am Rückflußkühler gekocht, bis sich der Salmiak abgeschieden hatte. Die vom Salmiak abgegossene Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade unter Umrühren zum Sirup eingedampft. Dieser wurde nach dem von E. Fischer[2]) zur Abscheidung der freien Aminosäureester aus den Chlorhydraten angegebenen Verfahren alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Die über Natriumsulfat getrocknete ätherische Schicht ergab beim Fraktionieren unter vermindertem Druck eine sehr mäßige Ausbeute an den gewünschten Estern.

[1]) Vgl. Curtius, dies. Journ. [2] 91, 39 (1915).
[2]) Ber. 34, 433 (1901).

Erhalten wurden nach dreimaligem Fraktionieren:

16 g Glykokollester, bei 50° und 11 mm siedend.
3,4 g Diglykolamidsäureester, bei 132° und 11 mm siedend.
4,2 g Triglykolamidsäureester, bei 181—184° und 11,5 mm siedend.

Die Methode kann zweifellos sehr verbessert werden.

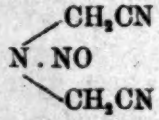
II. Einwirkung von Ammoniak auf Chloressigsäure.

500 g Monochloressigsäure wurden unter Kühlen in 600 ccm konzentriertem Ammoniak gelöst, auf drei mit Rückflußkühler versehene Kolben verteilt und unter Erhitzen auf dem Sandbad ein Strom von Ammoniakgas durchgeleitet. Nach etwa achtstündigem Kochen wurde die braune Lösung von ausgeschiedenem Salmiak getrennt und zur Sirupkonsistenz eingedampft. Der beim Eindampfen noch ausfallende Salmiak wurde abgesaugt und der Sirup nach Zusatz von 1 Liter absolutem Alkohol mit gasförmiger Salzsäure gesättigt. Das Gemisch wurde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht, bis sich der neu entstandene Salmiak abgeschieden hatte. Die alkoholische Salzsäure wurde im Vakuum abdestilliert und aus dem zurückbleibenden Brei nach der Methode von E. Fischer 155 g Estergemisch erhalten, das bei wiederholtem Destillieren im Vakuum folgende Fraktionen lieferte:

I. 70 g zwischen 50—61° und 25—13 mm.
II. 8 g zwischen 135—155° und 15—16 mm.
III. 11 g zwischen 180—212° und 17—24 mm.

Fraktion I bestand aus fast reinem Glykokolläthylester vom Siedep. 50° bei 11 mm, Fraktion II lieferte 5 g bei 128° und 10 mm siedenden Diglykolamidsäureäthylester, Fraktion III ergab 7 g eines bei 184° und 15 mm übergehenden Öles, dessen Eigenschaften mit dem von Heintz für den Triglykolamidsäureäthylester[1]) gemachten Angaben übereinstimmten.

Nitroso-imino-diacetonitril,



Fein gepulvertes Iminodiacetonitril, das nach dem von Eschweiler[2]) angegebenen und von Jongkees[3]) verbesserten

[1]) Ann. Chem. 140, 264 (1866). [2]) Ann. Chem. 278, 230 (1894).
[3]) Rec. trav. chim. 27, 292 (1908).

Verfahren aus Hexamethylentetramin und 12 prozent. Blausäure hergestellt war, wurde mit Äther überschichtet und unter gleichzeitigem Turbinieren und Kühlen mit nitrosen Gasen aus Arsenik und Salpetersäure gesättigt. 30 g Diglykolamidsäurenitril lieferten so 36 g Nitrosoverbindung, die aus Alkohol leicht in großen, gelblichen Krystallen erhalten wird, wenn man die Lösung sehr langsam erkalten läßt. Das Nitrosonitril scheidet sich sonst infolge seines niederen Schmelzpunktes bei 43° zuerst gern ölig ab.

0,1530 g gaben 0,2205 g CO_2 und 0,0500 g H_2O.
0,1578 g gaben 60,4 ccm N bei 11° und 756 mm.

Berechnet für $C_4H_4ON_4$ (124,07):		Gefunden:
C	38,69	39,31 %
H	3,25	3,65 „
N	45,17	45,28 „ .

Die Verbindung wurde inzwischen auch von Bailey und Snyder[1]) aus Iminodiacetonitril in schwefelsaurer Lösung und Nitrit dargestellt; sie fanden einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt 38°.

Darstellung von Diglykolamidsäureäthylester aus Iminodiacetonitril.

225 g Iminodiacetonitril werden in einem 2 Literkolben mit 400 ccm absolutem und 600 ccm gewöhnlichem Alkohol versetzt und unter Kühlung mit Wasser mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt. Das Gemisch erwärmt sich trotzdem stark und erstarrt dann oft vorübergehend unter Bildung des Chlorhydrats. Nach dem Sättigen mit Salzsäure werden von neuem 550 ccm absoluter und 200 ccm gewöhnlicher Alkohol zugegeben und auf dem Wasserbade 2 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Der heiße Kolbeninhalt wird durch Faltenfilter rasch vom ausgeschiedenen Salmiak getrennt und das Filtrat im Wasserbade bei 40—50° unter vermindertem Druck zum dicken Sirup eingeengt, um alkoholische Salzsäure und Wasser möglichst zu entfernen. Aus dem zurückbleibenden Sirup wird der Ester durch Natronlauge und Pottasche ab-

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 939 (1915).

geschieden und mit viel Äther wiederholt ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge werden zunächst kurze Zeit mit Pottasche, dann endgültig mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende Öl, braungelb mit grüner Fluoreszenz, geht bei der Destillation nach geringem Vorlauf von Alkohol und Glykokollester konstant bei 133° und 11 mm bzw. 128° und 10 mm klar über. Ausbeute 217 g gegen 450 g der Theorie. Der Verlust erklärt sich daraus, daß das Nitril nach der beschriebenen Weise nicht vollständig verestert wird, indem der abfiltrierte Salmiak immer noch unverändertes Nitril enthält, und daß weiter der freie Ester wegen seiner leichten Löslichkeit in Wasser sich nur schwierig mit Äther erschöpfend ausschütteln läßt.

0,1571 g gaben 0,2929 g CO_2 und 0,1187 g H_2O.
0,1525 g gaben 10,5 ccm N bei 22,5° und 759 mm.

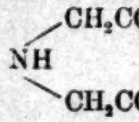
Berechnet für $C_8H_{15}O_4N$ (189,15):		Gefunden:
C	50,75	50,85 %
H	7,99	8,45 „
N	7,42	7,72 „ .

Diglykolamidsäureäthylester (Iminodiessigsäurediäthylester) ist eine farblose Flüssigkeit, die beim Abkühlen in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz nicht erstarrt. Spez. Gewicht bei 16,5° = 1,0851. Der Ester ist in Wasser leicht löslich. Die Lösung färbt Lackmus blau, dagegen ist sie indifferent gegen Curcuma. Gleichfalls leicht lösen ihn: Äthyl- und Methylalkohol, Äther, Aceton und Benzol.

Mit konzentrierter Salzsäure liefert der Ester das Chlorhydrat als feine Nadeln, ähnlich denen des Glykokollesterchlorhydrats, die 1 Mol. Wasser enthalten und beim Umlösen aus Aceton prächtig in viereckigen, großen Krystallen vom Schmp. 73° anschießen. Jongkees[1]) gibt den Schmelzpunkt des salzsauren Esters, den er durch Behandeln von Diglykolamidsäure mit Alkohol und Salzsäure darstellte, zu 74° an.

[1]) Rec. trav. chim. 27, 296 (1908).

Imino-diessigsäure-dihydrazid
(Diglykolamidsäurehydrazid),



Iminodiessigsäurediäthylester reagiert mit Hydrazinhydrat schon bei Zimmertemperatur unter starker Wärmeentwicklung. 55 g Ester werden in die gleiche Gewichtsmenge Hydrazinhydrat (Überschuß) allmählich eingetragen. Nach dem Abkühlen gesteht das Gemisch zu einem weißen Krystallbrei, der, abgesaugt und mit absolutem Alkohol gewaschen, das reine Hydrazid darstellt. Ausbeute 43 g oder 84% der Theorie. Schmp. 133°; der Schmelzpunkt blieb nach zweimaligem Umkrystallisieren unverändert.

I. 0,1442 g gaben 0,1592 g CO_2 und 0,0911 g H_2O.
0,1217 g gaben 47,3 ccm N bei 22° und 756 mm.
II. 0,1141 g gaben 0,1252 g CO_2 und 0,0719 g H_2O.

	Berechnet für $C_4H_{11}O_2N_5$ (161,28):	Gefunden: I.	II.
C	29,76	30,11	29,93 %
H	6,87	7,07	7,05 „
N	43,53	43,57	— „ .

Iminodiessigsäuredihydrazid krystallisiert aus 90prozentigem Alkohol meist in Tafeln oder dünnen Blättchen, bei ganz langsamem Abkühlen entstehen strahlig-konzentrisch geordnete Nadelbüschel. In Wasser löst es sich leicht, zumal in der Wärme; die Lösung färbt rotes Lackmus eben blau. Äther nimmt das Hydrazid nicht, absoluter Alkohol auch in der Siedehitze kaum auf. Ammoniakalische Silbernitratlösung scheidet nach Zusatz von wenig in Wasser gelöstem Hydrazid einen Silberspiegel ab, Fehlingsche Lösung wird in der Wärme gleichfalls reduziert.

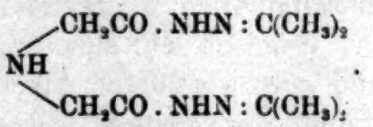
Trihydrochlorid. Das Hydrazid wird in wenig Wasser gelöst, in Eis abgekühlt und mit wäßriger Salzsäure in geringem Überschuß versetzt. Auf Zusatz von absolutem Alkohol fällt das Chlorhydrat aus und zwar meist als Sirup, der erst nach längerem Verweilen in der Kältemischung fest wird. Die Masse wird auf Ton abgepreßt und mit absolutem Alkohol

gewaschen. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Das Salz löst sich leicht in Wasser mit saurer Reaktion, nicht in Alkohol und Äther. Beim Erhitzen bläht es sich gegen 100° auf.

0,1467 g gaben 32,0 ccm N bei 10° und 759 mm.
0,2550 g gaben 0,4008 g AgCl.

Berechnet für $C_4H_{11}O_2N_5$, 3 HCl (270,54):		Gefunden:
N	25,89	25,97 %
Cl	39,32	28,88 „ .

Bis-aceton-imino-diessigsäure-dihydrazid,

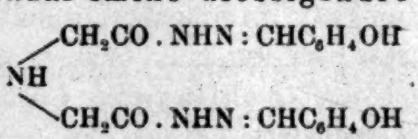


2 g Hydrazid werden mit 10 g reinem Aceton am Rückflußkühler erhitzt und so lange tropfenweise Wasser zugefügt, bis völlige Lösung eingetreten ist. Nach dem Abkühlen mit Eis scheidet sich die Acetonverbindung als weiße Krystallmasse (trocken 2,6 g) ab vom Schmp. 175°. Beim Umkrystallisieren aus verdünntem Aceton stieg der Schmelzpunkt auf 176°. Die Substanz bildet kurze, spitze Stäbchen und ist in Wasser mit schwach alkalischer Reaktion leicht löslich, ebenso in warmem Alkohol, unlöslich in Äther.

0,1842 g gaben 0,3383 g CO_2 und 0,1411 g H_2O.
0,1266 g gaben 33,4 ccm N bei 18,5° und 739 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{19}O_2N_5$ (241,34):		Gefunden:
C	49,72	50,06 %
H	7,93	8,57 „
N	29,09	29,42 „ .

Bis-o-oxybenzal-imino-diessigsäure-dihydrazid,



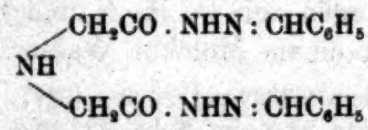
Die berechnete Menge Salicylaldehyd wird in Wasser gelöst und zur Lösung des Hydrazids unter Schütteln in Portionen zugefügt, nachdem jeweils der Aldehydgeruch verschwunden. Erst nach mehreren Stunden setzt die trüb gewordene Lösung das Kondensationsprodukt in schwach gelblich gefärbten Flocken ab. Zur Reinigung wird es in heißem ab-

solutem Alkohol gelöst und mit Wasser wieder ausgefällt. Schmelzpunkt nach vorherigem Sintern 201—202° unter Zersetzung. Löst sich etwas mit gelber Farbe in kochendem Wasser. Beim Eindampfen der alkoholischen Lösung krystallisieren kleine Stäbchen. 1,6 g Hydrazid gaben 3,1 g o-Oxybenzalverbindung.

0,1128 g gaben 0,2392 g CO_2 und 0,0520 g H_2O.
0,1639 g gaben 27,2 ccm N bei 12° und 737 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{19}O_4N_5$ (369,20):		Gefunden:
C	58,50	58,93 %
H	5,19	5,22 „
N	18,97	19,01 „ .

Bis-benzal-imino-diessigsäure-dihydrazid,

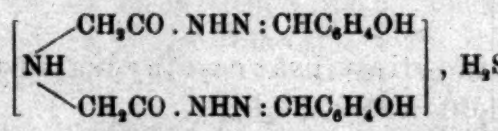


Entsteht in analoger Weise wie die o-Oxybenzalverbindung langsam als weißer, flockiger Niederschlag beim Schütteln einer wäßrigen Lösung des Hydrazids mit der berechneten Menge in Wasser gelösten Benzaldehyds. Ausbeute fast quantitativ. Die aus absolut-alkoholischer Lösung mit Wasser umgefällte Substanz schmilzt merkwürdigerweise wie die o-Oxybenzalverbindung bei 201—202° nach vorherigem Sintern unter Zersetzung. Sie löst sich schwierig in kochendem Wasser, leichter in absolutem Alkohol. Beim Verdunsten der Lösung auf dem Objektträger krystallisieren Stäbchen.

0,1166 g gaben 21,0 ccm N bei 14° und 752 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{19}O_2N_5$ (337,20):		Gefunden:
N	20,77	20,86 % .

Bis-o-oxybenzal-imino-diessigsäure-dihydrazid-sulfat,



Versetzt man Iminodiessigsäuredihydrazid in wäßriger Lösung mit der berechneten Menge Salicylaldehyd bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure, so tritt eine plötzliche Fällung obigen Sulfats ein. Aus 1,5 g Hydrazid wurden

ca. 3 g Sulfat der o-Oxybenzalverbindung erhalten. Das Salz ist ganz schwach gelblich gefärbt, sintert bei 160° und schmilzt bei 190° unter Gasentwicklung und Braunfärbung. Versucht man die Substanz aus wäßrigem Alkohol umzukrystallisieren, so tritt beim Erwärmen deutlich der Geruch nach Salicylaldehyd auf, und der Schmelzpunkt der wieder ausgeschiedenen Substanz ist gesunken. Die gleiche Beobachtung macht man bei anderen Salzen der o-Oxybenzalverbindung: beim Kochen mit dem Lösungsmittel tritt Aldehydgeruch auf, und der Schmelzpunkt des umkrystallisierten Körpers fällt. Deshalb wurde bei allen diesen Verbindungen das gut gewaschene Rohprodukt nach dem Trocknen im Exsiccator über Schwefelsäure und Kali bis zur Gewichtskonstanz zur Analyse verwandt.

Die Bestimmungen von C, H, N und S stimmen auf das normale Sulfat mit einem Molekül Wasser.

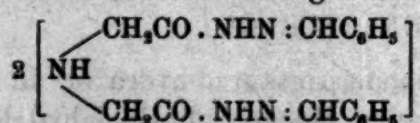
I. 0,1750 g gaben 0,3220 g CO_2 und 0,0770 g H_2O.
0,1643 g gaben 23,0 ccm N bei 12° und 756 mm.
0,3016 g gaben nach Carius 0,0819 g $BaSO_4$.
II. 0,1331 g gaben 0,2459 g CO_2 und 0,0595 g H_2O.
0,1832 g gaben 25,7 ccm N bei 14° und 758 mm.

	Berechnet für $C_{36}H_{40}O_{12}N_{10}S + H_2O$ (854,51):	Gefunden: I.	II.
C	50,55	50,18	50,39 %
H	4,96	4,92	5,00 „
N	16,40	16,46	16,38 „
S	3,75	3,73	— „

Das Verhältnis von Stickstoff zu Schwefel, berechnet aus dem Mittel der Stickstoffbestimmungen zu der des Schwefels, ergab als N : S = 10,075 : 1 = abgerundet 10 : 1, entsprechend obiger Formel des Sulfats.

Das Salz löst sich etwas mit gelber Farbe in kochendem Wasser, besser bei Gegenwart von Alkohol. Die Lösung reagiert sauer.

Bis-benzal-imino-diessigsäure-dihydrazid-sulfat,



Entsteht beim Schütteln des Hydrazids mit Benzaldehyd in verdünnter schwefelsaurer Lösung. Ausbeute 3,4 g aus

1,6 g Hydrazid. Bei 173—175° ist die Verbindung geschmolzen. Löst sich ziemlich in heißem alkoholischem Wasser mit saurer Reaktion.

Das analytisch gefundene Verhältnis von Stickstoff zu Schwefel — N : S = 9,941 : 1 = 10 : 1 — entspricht obiger Formel. Stickstoff- und Schwefelbestimmungen ergaben einen Gehalt von 6 Molekülen Krystallwasser.

I. 0,1913 g gaben 27,4 ccm N bei 20° und 749 mm.
0,3292 g gaben nach Carius 0,0887 g $BaSO_4$.
II. 0,2062 g gaben 29,6 ccm N bei 19° und 747 mm.

Berechnet für $C_{36}H_{40}O_8N_{10}S + 6H_2O$ (880,59):		Gefunden: I.	II.
N	15,95	16,07	16,08 %
S	3,64	3,70	— „

Bis-benzal-imino-diessigsäure-dihydrazid-hydrochlorid,

$$\begin{matrix} CH_2CO\,.\,NHN:CHC_6H_5 \\ NH,\,HCl \\ CH_2CO\,.\,NHN:CHC_6H_5 \end{matrix} + 2H_2O\,.$$

Das Hydrazid wird mit der berechneten Menge Benzaldehyd bei Gegenwart verdünnter Salzsäure kondensiert. 1,6 g Hydrazid gaben 3,4 g salzsaure Benzalverbindung. Die gleiche Verbindung entsteht ohne Säurezusatz aus dem S. 217 beschriebenen Trihydrochlorid des Hydrazids beim Schütteln der wäßrigen Lösung mit Benzaldehyd. Feine Nadeln vom Schmp. 249—250°. Mit saurer Reaktion löslich in viel heißem Wasser, leichter bei Gegenwart von Alkohol.

Das Verhältnis von N : Cl wurde zu 5,091 : 1 = 5 : 1 ermittelt, entsprechend obiger Formel. N- und Cl-Bestimmungen ergaben weiter einen Gehalt von 2 Molekülen Krystallwasser; letzteres entweicht im Toluolbad, auch bei stundenlangem Erwärmen, nicht.

0,1853 g gaben 28,0 ccm N bei 16° und 757 mm.
0,2866 g gaben nach Carius 0,1005 g AgCl.

Berechnet für $C_{18}H_{20}O_2N_5Cl + 2H_2O$ (409,70):		Gefunden:
N	17,10	17,45 %
Cl	8,66	8,68 „ .

Bis-benzal-imino-diessigsäure-dihydrazid-nitrat,

$$\begin{matrix} CH_2CO\,.\,NHN:CHC_6H_5 \\ NH,\,HNO_3 \\ CH_2CO\,.\,NHN:CHC_6H_5 \end{matrix} + 2H_2O\,.$$

Löst man Diglykolamidsäurehydrazid in Wasser, setzt Kalisalpeter in Lösung zu und säuert mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure an, so entsteht beim Schütteln mit der nötigen Menge Benzaldehyd das Nitrat der Benzalverbindung. Ausbeute 3,6 g aus 1,6 g Hydrazid. Die gleiche Substanz entsteht auch durch Kondensation des Hydrazids mit Benzaldehyd bei Gegenwart von verdünnter Salpetersäure.

Schmp. 202—203° nach vorherigem Sintern. Schwer löslich in Wasser mit saurer Reaktion, leichter in Alkohol. Krystalle sind unter dem Mikroskop nicht zu erkennen.

I. 0,2071 g gaben 35,4 ccm N bei 15° und 753 mm.
II. 0,2059 g gaben 34,9 ccm N bei 15° und 753 mm.

	Berechnet für $C_{18}H_{20}O_5N_6 + 2H_2O$ (436,25):	Gefunden: I.	II.
N	19,27	19,70	19,56 %.

Bis-benzal-imino-diessigsäure-dihydrazid-nitrit,

$$\begin{matrix} CH_2CO\,.\,NHN:CHC_6H_5 \\ NH,\,HNO_2 \\ CH_2CO\,.\,NHN:CHC_6H_5 \end{matrix} + 2H_2O\,.$$

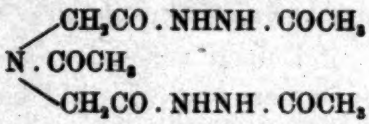
Entsteht analog obigem Nitrat aus dem Hydrazid beim Schütteln mit Benzaldehyd, Natriumnitrit und der erforderlichen Menge Salzsäure. Das Salz ist in Wasser äußerst schwer löslich; man erhält es darum auch aus der salzsauren Benzalverbindung beim Lösen in viel Wasser und Versetzen mit Natriumnitrit. Es zeigt die Liebermannsche Nitrosoreaktion. Der Schmelzpunkt liegt unscharf bei ca. 135°. Überraschenderweise löst sich das Nitrit leicht in Alkohol, Aceton und Chloroform und hinterbleibt nach dem Verdunsten dieser Lösungsmittel als amorpher Rückstand.

I. 0,2030 g gaben 35,8 ccm N bei 16° und 757 mm.
II. 0,1638 g gaben 29,2 ccm N bei 16° und 743 mm.

	Berechnet für $C_{18}H_{20}O_4N_6 + 2H_2O$ (420,25):	Gefunden: I.	II.
N	20,00	20,36	20,20 %.

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Nitrits mit ätherischer Salzsäure, so bildet sich das S. 221 beschriebene Hydrochlorid vom Schmp. 249—250°.

Triacetyl-imino-diessigsäure-dihydrazid,

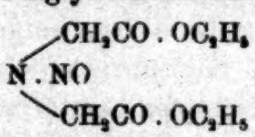


Übergießt man das Hydrazid mit Essigsäureanhydrid (etwa 3 Moleküle), so löst es sich unter heftiger Wärmeentwicklung auf. Essigsäure und unverändertes Anhydrid werden mit absolutem Alkohol entfernt. Der beim Eindunsten im Vakuum hinterbleibende Sirup liefert beim Anrühren mit absolutem Äther einen weißen Krystallbrei. Das Rohprodukt wird aus Alkohol unter Einengen im Exsiccator umkrystallisiert. Schmp. 204—205° unter Zersetzung. Ganz fein krystalline Körnchen; löslich auch in Eisessig und Wasser, in letzterem mit saurer Reaktion. Ausbeute fast quantitativ.

0,1240 g gaben 0,1875 g CO_2 und 0,0698 g H_2O.
0,1065 g gaben 22,4 ccm N bei 11° und 750 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{17}O_6N_5$ (287,19):		Gefunden:
C	41,78	41,24 %
H	5,97	6,30 „
N	24,39	24,62 „ .

Nitroso-imino-diessigsäure-diäthylester (Nitrosodiglykolamidsäureester),



I. Darstellung aus dem freien Iminoester.

20 g Iminoester werden mit nitrosen Gasen aus Arsenik und Salpetersäure unter Kühlen mit Eiswasser behandelt. Das anfangs farblose Öl färbt sich dabei zunächst gelb, zum Schluß tiefblau. Das Produkt wird nach einigem Stehen im Vakuumexsiccator, wonach die gelbe Farbe wieder auftritt, mit Äther aufgenommen. Aus der über Natriumsulfat getrockneten Lösung gingen nach dem Verdampfen des Äthers

bei 175° und 14 mm 23 g Nitrosoester als dickes, gelbes Öl unzersetzt über.

II. Darstellung aus dem Chlorhydrat des Iminoesters.

26,8 g Diglykolamidsäureesterchlorhydrat werden in wenig Eiswasser gelöst, mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumnitrit nach und nach versetzt, das sich abscheidende Öl mit Äther aufgenommen und wie in I behandelt. Erhalten 21 g Nitrosoester.

I. 0,1836 g gaben 0,2921 g CO_2 und 0,1055 g H_2O.
0,1678 g gaben 20,0 ccm N bei 19° und 747 mm.
II. 0,1367 g gaben 0,2192 g CO_2 und 0,0818 g H_2O.
0,1916 g gaben 22,0 ccm N bei 16° und 749 mm.

	Berechnet für $C_8H_{14}O_5N_2$ (218,19):	Gefunden: I.	II.
C	44,00	43,39	43,73 %
H	6,47	6,43	6,69 „
N	12,87	13,38	13,12 „.

Das spezifische Gewicht wurde im Pyknometer bei 15° zu 1,1768 gefunden. Nitrosodiglykolamidsäureäthylester ist in Wasser auch in der Wärme schwer löslich; seine wäßrige Emulsion ist indifferent gegen Lackmus und Curcuma. Alkohol und Äther lösen ihn leicht; mit Ätherdämpfen ist er etwas flüchtig. Er löst sich in starker Salzsäure auf. Zeigt die Liebermannsche Reaktion.

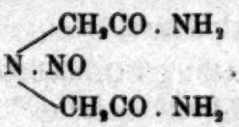
III. Versuch, den Nitrosoester aus dem Nitrosonitril zu bereiten.

Das S. 214 beschriebene Nitrosoiminodiacetonitril wurde in Alkohol gelöst und Salzsäuregas eingeleitet. Unter Entwicklung von roten Dämpfen erstarrte die Lösung breiig. Das Produkt stellt wahrscheinlich das Chlorhydrat des Iminonitrils dar. Es wurde noch nicht weiter untersucht.

Eine Probe des Nitrosoesters wurde zur Verseifung mit Barytlauge gekocht, der überschüssige Baryt mit Kohlensäure entfernt und das noch im Filtrat enthaltene Barium mit verdünnter Schwefelsäure genau gefällt. Das Filtrat vom Bariumsulfat hinterließ beim Eindunsten einen allmählich erstarrenden Sirup. Die so erhaltenen schwach gelben Tafeln gaben die Liebermannsche Reaktion, waren in Alkohol und heißem

Wasser mit saurer Lösung löslich und zeigten auch alle übrigen Eigenschaften der schon von Heintz[1]) aus Diglykolamidsäure und salpetriger Säure dargestellten Nitrosodiglykolamidsäure.

Nitroso-imino-diessigsäure-diamid,

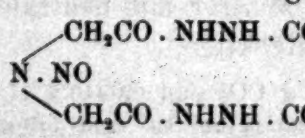


1,5 g Nitrosoester werden mit einem Überschuß einer bei 0° gesättigten alkoholischen Ammoniaklösung über Nacht stehen gelassen, wobei ein krystalliner Körper vom Schmp. 148° ausfällt. Durch Umlösen aus kochendem Methylalkohol entstehen schwach gelbe, tafelige Kryställchen vom Schmp. 153°. Erhalten 0,5 g. Das Nitrosoamid ist leicht löslich in Wasser mit alkalischer Reaktion sowie in warmem Äthyl- und Methylalkohol. Es zeigt die Liebermannsche Reaktion.

0,1005 g gaben 0,1114 g CO_2 und 0,0475 g H_2O.
0,1629 g gaben 49,8 ccm N bei 15° und 747 mm.

Berechnet für $C_4H_8O_3N_4$ (160,10):		Gefunden:
C	29,96	30,23 %
H	5,03	5,29 „
N	35,05	35,03 „ .

Diacetyl-nitroso-imino-diessigsäure-dihydrazid,



Nitrosodiglykolamidsäurehydrazid, das aus dem Äthylester der Säure und Hydrazinhydrat in gleicher Weise, wie aus dem Methylester nach den Angaben von Curtius, Darapsky und Müller[2]), leicht erhältlich ist, wird mit dem Doppelten der berechneten Menge Essigsäureanhydrid übergossen und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Entfernen des überschüssigen Säureanhydrids mit absolutem Alkohol hinterbleibt ein festes, weißes Produkt. Zur Reinigung wird dasselbe mit absolutem Alkohol erhitzt und durch tropfen-

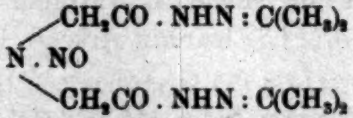
[1]) Ann. Chem. 138, 300 (1866); Dubsky u. Spritzmann, dies. Journ. [2] 96, 106 (1917). [2]) Ber. 41, 357 (1908).

weise zugesetztes Wasser eben in Lösung gebracht. Beim teilweisen Verdunsten des Lösungsmittels im Exsiccator scheidet sich die Acetylverbindung mikrokrystallinisch aus. Sie wird abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Schmp. 213—214° unter Schäumen nach vorheriger Bräunung. Zeigt die Liebermannsche Nitrosoreaktion. 1 g Nitrosohydrazid gab so 0,75 g Acetylverbindung.

I. 0,1046 g gaben 0,1351 g CO_2 und 0,0473 g H_2O.
0,1792 g gaben 43,1 ccm N bei 20° und 750 mm.
II. 0,1323 g gaben 35,4 ccm N bei 16° und 751 mm.

	Berechnet für $C_6H_{14}O_5N_6$ (274,17):	Gefunden: I.	II.
C	35,01	35,23	— %
H	5,15	5,06	— „
N	30,66	30,79	30,65 „ .

Bis-aceton-nitroso-imino-diessigsäure-dihydrazid,

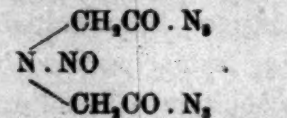


Entsteht beim Umkrystallisieren des Nitrosohydrazids aus Aceton, das bis zur Lösung tropfenweise mit Wasser versetzt wird. Die Substanz muß zur Analyse mindestens dreimal aus Aceton umkrystallisiert werden, da sie sonst noch unverändertes Hydrazid enthält. Nadeln vom Schmp. 232° unter Zersetzung. Löslich in Alkohol und Wasser mit neutraler Reaktion. Gibt die Liebermannsche Reaktion.

0,0888 g gaben 0,1445 g CO_2 und 0,0540 g H_2O.
0,1690 g gaben 47,1 ccm N bei 19° und 749 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O_5N_6$ (270,20):		Gefunden:
C	44,41	44,38 %
H	6,71	6,81 „
N	31,11	31,42 „ .

Nitroso-imino-diessigsäure-diazid
(Nitrosodiglykolamidsäureazid),

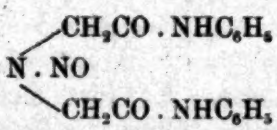


3,8 g Nitrosohydrazid und 3 g Natriumnitrit werden in wäßriger Lösung mit Äther überschichtet und unter guter

Kühlung die berechnete Menge verdünnte Salzsäure (7,2 g vom spezifischen Gewicht 1,12) zutropfen gelassen. Die Mischung wird mehrmals mit Äther im Scheidetrichter durchgeschüttelt und die gelb gefärbten ätherischen Auszüge mit Wasser gewaschen, dann kurz mit Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum eingedunstet. Das Azid bleibt als gelbes Öl zurück, das in einer Kältemischung nicht erstarrt. Erhalten 4,2 g, berechnet 4,25 g. Nitrosodiglykolamidsäureazid besitzt einen scharfen Geruch und ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Äther und anderen indifferenten Mitteln. Beim Erhitzen verpufft es. Es gibt die Liebermannsche Reaktion. Durch Erwärmen mit verdünntem wäßrigem Alkali wird es leicht verseift. Von einer Elementaranalyse wurde der explosiven Eigenschaften halber abgesehen.

Versetzt man Nitrosodiglykolamidsäureazid mit Hydrazinhydrat, so wird das Nitrosohydrazid vom Schmp. 174° zurückerhalten.

Nitroso-imino-diessigsäure-dianilid,



Die getrocknete ätherische Azidlösung aus 1 g Nitrosohydrazid wird mit der berechneten Menge frisch destillierten Anilins versetzt. Es tritt Geruch nach Stickstoffwasserstoff auf, und beim Eindampfen im Vakuum hinterbleibt eine feste, bräunliche Masse, die nach dem Umkrystallisieren aus Aceton farblose, feine Nadeln vom Schmp. 224—225° bildet. Ausbeute 0,5 g reines Anilid. Die Substanz ist schwer löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther und zeigt sehr schön die Liebermannsche Reaktion.

0,1058 g gaben 0,2381 g CO_2 und 0,0481 g H_2O.
0,1822 g gaben 29,1 ccm N bei 17° und 759 mm.

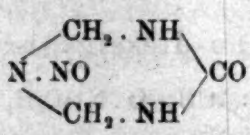
Berechnet für $C_{16}H_{16}O_3N_4$ (312,17):		Gefunden:
C	61,50	61,38 %
H	5,17	5,09 „
N	17,95	18,18 „

Verhalten des Nitrosodiglykolamidsäureazids gegen Wasser.

Nitrosodiglykolamidsäureazid wird durch heißes Wasser allmählich unter Kohlensäure- und Stickstoffentwicklung gelöst. Bei einem solchen Versuche trat äußerst heftige Explosion ein unter völliger Zertrümmerung des Gefäßes. Wie bei allen Aziden ist die Zersetzung durch Wasser äußerst gefahrvoll und eine Explosion niemals mit Sicherheit auszuschließen.[1]) Nach Beendigung der Gasentwicklung wird die wäßrige braungelbe Lösung im Exsiccator zur Trockne verdunstet.

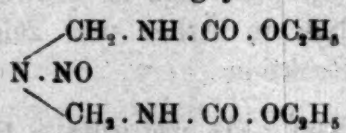
4,4 g Nitrosoazid gaben bei der Zersetzung mit Wasser 1030 ccm N gegen 1005 ccm der Theorie. Das entstandene Kohlendioxyd wurde durch Barytwasser absorbiert. Stickstoffwasserstoff trat bei der Zersetzung nur in Spuren auf. Die wäßrige Lösung hinterließ beim Eindunsten 2,5 g exsiccatortrockene Substanz.

Der so erhaltene Harnstoff



bildet eine glasige Masse. Er löst sich spielend in kaltem Wasser. Auf Zusatz von Alkohol scheidet er sich in festem, farblosem Zustande aus, verschmiert aber nach dem Absaugen auf Ton, selbst im Exsiccator, sehr schnell wieder. Die Verbindung zeigt noch die Liebermannsche Reaktion. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entweicht Kohlensäure und Formaldehyd. Mit Salzsäure wurde Salmiak erhalten.

Urethan aus Nitrosodiglykolamidsäureazid:



4,4 g Nitrosoazid wurden mit 25 ccm wasserfreiem Alkohol am Rückflußkühler gekocht; dabei wurden 775 ccm Stickstoff erhalten (berechnet 985 ccm). Nach dem Eindampfen im

[1]) Vgl. Curtius, dies. Journ. [2] 87, 528 (1913).

Vakuumexsiccator hinterblieben 4,6 g eines dunklen Sirups, der beim Abkühlen fast völlig erstarrte. Durch Aufstreichen auf Ton erhält man ein fast farbloses, grobkrystallines Produkt. Man löst dieses wiederholt in wenig kochendem Äther, filtriert Spuren einer braunen Verunreinigung ab und verdunstet im Exsiccator zur Trockne. Erhalten 2,75 g reine Substanz.

0,1227 g gaben 0,1753 g CO_2 und 0,0786 g H_2O.
0,1572 g gaben 30,0 ccm N bei 14° und 762 mm.

Berechnet für $C_8H_{16}O_5N_4$ (248,17):		Gefunden:
C	38,68	38,96 %
H	6,50	6,62 „
N	22,58	22,40 „ .

Das Urethan bildet anisotrope, derbe, farblose Krystalle vom Schmp. 70°. Es ist spielend löslich in Alkohol wie in Wasser, weniger in kaltem Äther, leicht in heißem. Auch in den anderen organischen Solventien ist es mehr oder weniger leicht löslich. Zeigt sehr schön die Liebermannsche Reaktion.

Zersetzung des Urethans mit konzentrierter Salzsäure: Bildung von Anhydroformaldehydurethan,

$$C_2H_5O.CO.N{-}CH_2$$
$$CH_2.N.CO.OC_2H_5 .$$

4 g rohes Nitrosourethan wurden auf −7° abgekühlt und mit 6 g konzentrierter Salzsäure übergossen. Unter Aufbrausen entwichen 270 ccm rote Gase (Abspaltung der Nitrosogruppe). Beim Eindunsten der salzsauren Lösung im Exsiccator über Kali hinterblieben 3,8 g eines zähen, gelben Sirups. Er wurde zur völligen Entfernung anhaftender Salzsäure zweimal mit wenig Wasser gewaschen und endlich längere Zeit im Vakuum getrocknet. Das Produkt bildete danach eine amorphe, lackartige Masse. Erst nach vielen, vergeblichen Versuchen gelang es, daraus durch Lösen in viel heißem Wasser, Einengen und Impfen mit auf anderem Wege dargestelltem reinem Anhydroformaldehydurethan Krystalle zu erhalten, welche, wie angegeben, bei 102° schmolzen und auch bei der Analyse die erwartete Zusammensetzung zeigten.

I. 0,1454 g gaben 0,2544 g CO_2 und 0,0948 g H_2O.
0,1544 g gaben 20,4 ccm N bei 24° und 752 mm.
II. 0,1485 g gaben 19,5 ccm N bei 22° und 753 mm.

	Berechnet für $C_5H_{14}O_4N_2$ (202,13):	Gefunden: I.	II.
C	47,50	47,71	— %
H	6,98	7,29	— „
N	13,86	14,58	14,65 „.

Zum Vergleich wurde Anhydroformaldehydurethan nach Conrad und Hock[1]) durch Kondensation von Formaldehyd und Urethan dargestellt. Das dicke, ölige Rohprodukt blieb aber auch nach der vorgeschriebenen Behandlung mit Eisessig und Essigsäureanhydrid beim Eingießen in Wasser zunächst flüssig; erst durch Aufnehmen des Öles in viel heißem Wasser und Einengen der Lösung konnten farblose, harte Krystalle von den angegebenen Eigenschaften erhalten werden.

Bei der Zersetzung des Nitrosourethans mit verdünnter Salzsäure in der Wärme unter Druck tritt völlige Hydrolyse ein:

0,1536 g Nitrosourethan wurden in einer Bombe mit 3 ccm verdünnter Salzsäure übergossen. Die Substanz löste sich dabei unter starker Gasentwicklung klar auf; eine Entwicklung roter Dämpfe oder Geruch nach Formaldehyd war nicht wahrzunehmen. Die zugeschmolzene Bombe wurde nunmehr 4 Stunden lang auf 110° erhitzt. Beim Öffnen war starker Druck vorhanden. Die gelbliche Flüssigkeit hinterließ beim Eindampfen auf dem Wasserbade 0,0841 g Salmiak; für die Abspaltung von 3 Mol. Ammoniak berechnen sich 0,0994 g Salmiak. Ein Teil des gebildeten Ammoniaks wird somit offenbar durch die salpetrige Säure unter Stickstoffentwicklung zersetzt.

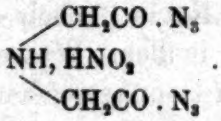
In analoger Weise wird das Nitrosourethan auch beim Kochen mit Barytlauge völlig gespalten:

1,25 g reines Nitrosourethan wurden mit einer filtrierten Lösung von 12,6 g Barythydrat in der 10 fachen Menge Wasser am absteigenden Kühler langsam erwärmt. Die Substanz löste sich zunächst auf, dann färbte sich die Flüssigkeit gelb, während zugleich Bariumcarbonat ausfiel und Ammoniakgas entwich. Die Lösung wurde bis fast zur Trockne destilliert, mit Wasser verdünnt und nochmals eingekocht. Das ent-

[1]) Ber. 36, 2207 (1903).

wickelte Ammoniak wurde durch überschüssige verdünnte Salzsäure absorbiert. Das salzsaure Destillat gab beim Eindampfen 0,44 g Salmiak (berechnet 0,8 g). Das in der rückständigen Flüssigkeit abgeschiedene Bariumcarbonat wurde abfiltriert, gewaschen und getrocknet; erhalten 1,7 g (berechnet für die Abspaltung von 2 Mol. Kohlendioxyd 1,97 g). Das Filtrat vom Bariumcarbonat wurde zur Trockne eingedampft; in dem Rückstand konnte Nitrit durch die üblichen Reaktionen nicht nachgewiesen werden.

Imino-diessigsäure-diazid-nitrit
(Nitrit des Diglykolamidsäureazids),



Das Trihydrochlorid des Diglykolamidsäurehydrazids (S. 217) wird in wenig Wasser gelöst, mit Äther überschichtet und unter starkem Abkühlen die berechnete Menge Natriumnitritlösung zutropfen gelassen. Jeder Tropfen erzeugt unerwarteterweise eine lebhafte Stickstoffentwicklung. Nach dem Durchschütteln mit Äther wird im Scheidetrichter getrennt und die mit Chlorcalcium etwas getrocknete Schicht im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Kali schnell eingedunstet. Es hinterbleibt ein im Gegensatz zu dem flüssigen, gelben Nitrosoazid in schönen Nadeln krystallisierendes farbloses Salz. Ausbeute nur 0,3 g aus 2,7 g Hydrazidchlorid. Da der Körper beim Erhitzen verpufft, wurde von einer Kohlenwasserstoffbestimmung abgesehen.

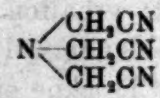
0,0973 g gaben 41,6 ccm N bei 15° und 740 mm.

Berechnet für $C_4H_6O_4N_8$ (230,13):		Gefunden:
N	48,70	48,48 %.

Dieses Azidnitrit verändert sich im Exsiccator nach einigen Tagen unter Verschmieren. Ob dasselbe beim Kochen mit Alkohol in das S. 228 beschriebene Nitrosourethan übergeht, konnte noch nicht festgestellt werden. Dunstet man die ätherische Lösung der Substanz mit etwas Anilin im Exsiccator ein, so hinterbleibt ein gefärbtes Produkt, das nicht ganz ein-

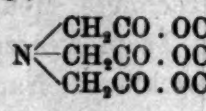
heitlich ist. Aus heißer Acetonlösung fällt beim Abkühlen Nitrosodiglykolamidsäureanilid vom Schmp. 224—225° aus.

Nitrilo-triaceto-nitril (Triglykolamidsäurenitril),



Das Nitril wurde nach den Angaben von Eschweiler[1]) dargestellt. Hält man dabei, wie wir nach vielen Versuchen fanden, das Gemisch von Blausäure, Hexamethylentetramin und Salzsäure eine Zeitlang auf 42°, so ist das Nitril in ca. $^1/_2$ Stunde nahezu vollständig auskrystallisiert. Man läßt am besten noch über Nacht stehen und erhält so nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser aus 150 g Blausäure 120 g reines Nitril von den angegebenen Eigenschaften.

Nitrilo-triessigsäure-triäthylester (Triglykolamidsäureester),



Zunächst wurde versucht, das Nitrolotriacetonitril in ganz analoger Weise wie das Iminodiacetonitril durch direkte Veresterung mit Alkohol und Salzsäure in den entsprechenden Ester überzuführen. 50 g Nitril lieferten auf diesem Wege aber nur 7 g rektifizierten Ester. Mit besserem Erfolg wurde aus dem Nitril zuerst Triglykolamidsäure dargestellt und diese sodann mit alkoholischer Salzsäure esterifiziert.

90 g Nitril werden mit 350 g Barythydrat und 2 Liter Wasser 6 Stunden lang am Rückfluß gekocht. Auf Zusatz von 208 g 39prozent. Salzsäure fällt die Säure aus. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser wurden über 90 g erhalten.

20 g Triglykolamidsäure werden mit 100 ccm absolutem Alkohol versetzt und unter Wasserkühlung mit Salzsäuregas gesättigt. Nach dem Abdestillieren der alkoholischen Salzsäure im Vakuum auf dem Wasserbade wird der zurückbleibende Sirup mit Sodalösung schwach alkalisch gemacht und der

[1]) Ann. Chem. 278, 233 (1894).

Ester mit Äther aufgenommen. Nach dem Abdampfen des letzteren gingen 16 g Ester bei 182—183° und 14—15 mm als klares Öl über.

Nitrilo-triessigsäure-trihydrazid
(Triglykolamidsäurehydrazid),

$$N\begin{cases}CH_2CO\,.\,NHNH_2\\CH_2CO\,.\,NHNH_2\\CH_2CO\,.\,NHNH_2\end{cases}.$$

Triglykolamidsäureester wird mit Hydrazinhydrat (geringer Überschuß) mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Aus der entstandenen homogenen Lösung wird das überschüssige Hydrazin und der Alkohol im Vakuum abdestilliert, worauf das Hydrazid als zäher Sirup hinterbleibt. Letzterer wird im Vakuumexsiccator glasig hart. Der hygroskopische Körper löst sich spielend in Wasser; in Äther und absolutem Alkohol ist er unlöslich. Beim Umfällen aus verdünntem heißem Alkohol erhält man die Substanz regelmäßig als Sirup zurück.

Durch Erhitzen von Triglykolamidsäureester mit Hydrazinhydrat im Rohr auf 100° wird das gleiche Trihydrazid erhalten.

Tetrahydrochlorid. Rührt man das sirupöse Hydrazid mit alkoholischer oder ätherischer Salzsäure an, so fällt das Chlorhydrat sofort als weißer, fester Körper aus. Das Salz ist stark hygroskopisch und in Wasser unter Aufquellen löslich, in Alkohol und Äther unlöslich. Es schmilzt ganz unscharf unter starker Gasentwicklung.

0,1342 g gaben 29,7 ccm N bei 18° und 759 mm.
0,2019 g gaben 0,3145 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_{15}O_2N_7$, 4 HCl (379,06):		Gefunden:
N	25,87	26,00 %
Cl	37,42	38,53 „ .

Tri-aceton-nitrilo-triessigsäure-trihydrazid,

$$N\begin{cases}CH_2CO\,.\,NHN:C(CH_3)_2\\CH_2CO\,.\,NHN:C(CH_3)_2\\CH_2CO\,.\,NHN:C(CH_3)_2\end{cases}.$$

Entsteht unter Wärmeentwicklung beim Anrühren des sirupösen Hydrazids mit Aceton als fester, weißer Körper.

Aus Aceton unter vorsichtigem Zusatz von Wasser krystallisiert die Substanz in farblosen Stäbchen, die bei 205° unter Zersetzung schmelzen. Sie löst sich leicht in Alkohol, nicht in Äther. Aus 4 g sirupösem Hydrazid wurden 1,5 g umkrystallisierte Acetonverbindung erhalten.

0,1785 g gaben 0,3341 g CO_2 und 0,1240 g H_2O.
0,1338 g gaben 33,2 ccm N bei 19° und 751 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{27}O_3N_7$ (353,29):		Gefunden:
C	50,95	51,05 %
H	7,70	7,77 „
N	27,76	28,05 „ .

Tri-benzal-nitrilo-triessigsäure-trihydrazid,

$$N\begin{cases}CH_2CO\,.\,NHN:CHC_6H_5\\ CH_2CO\,.\,NHN:CHC_6H_5\\ CH_2CO\,.\,NHN:CHC_6H_5\end{cases}.$$

Der rohe Hydrazidsirup wird in reichlich Wasser gelöst und mit etwas weniger als der berechneten Menge Benzaldehyd geschüttelt. Ein harziges, halb festes Produkt scheidet sich ab, das noch mit Benzaldazin durchsetzt ist. Zur Trennung von letzterem wird die Masse längere Zeit im Soxhlet mit Äther extrahiert und das zurückbleibende Pulver mit absolutem Alkohol nachgewaschen. Schmp. 206° unter Zersetzung. Da die amorphe Verbindung in den gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist, wurde sie in dieser Form analysiert. Ausbeute aus 5 g Sirup 1,5 g Benzalverbindung.

I. 0,1916 g gaben 32,0 ccm N bei 15° und 754 mm.
II. 0,1450 g gaben 24,7 ccm N bei 19° und 754 mm.

	Berechnet für $C_{27}H_{27}O_3N_7$ (497,29):	Gefunden: I.	II.
N	19,72	19,30	19,34 %.

Nitrilo-triessigsäure-triazid,

$$N\begin{cases}CH_2CO\,.\,N_3\\ CH_2CO\,.\,N_3\\ CH_2CO\,.\,N_3\end{cases}.$$

5 g salzsaures Triglykolamidsäurehydrazid wurden in 20 ccm Wasser gelöst, mit Äther überschichtet und unter guter Kühlung und Umschütteln eine wäßrige Lösung von 4,5 g Natriumnitrit langsam zutropfen gelassen. Jeder einfallende Tropfen

rief starke Gasentwicklung hervor. Gegen Ende der Reaktion schieden sich aus der wäßrigen Flüssigkeit weiße Flocken aus.

Die ätherische Lösung wurde mit Sodalösung gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Beim Eindunsten im Vakuum hinterblieb obiges Triazid in Form kleiner, sehr explosiver Blättchen. Diese gaben, in Äther gelöst, auf Zusatz von Anilin das entsprechende Trianilid, das nach dem Umkrystallisieren aus Aceton bei 237—238° unter vorherigem Sintern und Braunfärbung schmolz.

Die aus der wäßrigen Flüssigkeit abgeschiedenen weißen Flocken wurden beim Absaugen klebrig, beim Liegen an der Luft aber wieder fest. Das Produkt war nicht explosiv, zeigte aber beim Kochen mit Wasser Gasentwicklung und spaltete bei der Verseifung mit Natronlauge noch Spuren von Stickstoffwasserstoff ab. Schmelzpunkt ganz unscharf bei 180 bis 210° unter Braunfärbung und Zersetzung. Die Substanz bedarf noch der näheren Untersuchung.

Mitteilung aus dem chem. Laborator. der Universität Frankfurt; Institut des physikalischen Vereins.

Beitrag zur Kenntnis des Cevadins;

von

Martin Freund und **Adolf Schwarz.**

Dritte Mitteilung.[1])

Auf der Hauptversammlung deutscher Chemiker im Jahre 1909 in Frankfurt a/M. habe ich in einem Vortrage über neuere Forschungen auf dem Gebiete der Alkaloide zum Schluß das Cevadin kurz erwähnt. Auf Grund von Versuchen, welche mein Privatassistent Herr Dr. E. Wassermann ausgeführt hatte, habe ich als deren Resultat mitgeteilt, daß Cevin bei erschöpfender Methylierung neben Trimethylamin zwei stickstofffreie Körper und zwar Chinasäure und ein krystallisiertes Produkt vom Schmp. 93—94° und der Zusammensetzung $C_{25}H_{32}O_6$ liefere. Ferner wurde, nach Versuchen von E. Wassermann, angegeben, daß sich Cevin beim Erhitzen mit Barytwasser unter Druck aufspalte, wobei eine gut krystallisierende Aminosäure von der Zusammensetzung $C_{13}H_9NO_2$ entstünde, die sich leicht esterifizieren lasse.

Diese Angaben sind in Referaten in der Chemiker-Zeitung 1909, S. 1042 und in der Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker 22, 2472 (1909) zum Abdruck gelangt. Sie sind auch in das Werk von Winterstein und Trier, „Die Alkaloide" (Berlin, Bornträger Verlag 1910, S. 232) übergegangen.

Ich habe nun die betreffenden Versuche im Laufe der letzten Jahre gemäß den Vorschriften von E. Wassermann von verschiedenen Seiten, insbesondere durch Herrn Dr. Cesare Finzi und Herrn cand. chem. Adolf Schwarz wiederholen

[1]) Erste Mitteilung von M. Freund und Heinrich P. Schwarz, Ber. 32, 800 (1899); zweite Mitteilung von M. Freund, Ber. 37, 1946 (1904).

lassen. Da es dabei niemals gelungen ist, die oben erwähnten Resultate wieder zu erhalten, so sind die diesbezüglichen Angaben aus der Literatur zu streichen.

Was den Abbau des Cevins bei der Alkylierung betrifft, so möchte ich folgendes feststellen.

(Nach Versuchen von Herrn **Adolf Schwarz**.)

Cevinjodmethylat.

Dasselbe ist bereits von M. Freund und Heinrich P. Schwarz[1]) durch Einwirkung von Jodmethyl auf eine ätherische Cevinlösung und Umkrystallisieren aus Alkohol–Äther dargestellt worden. Dabei kam es wasserfrei heraus von der Zusammensetzung $C_{27}H_{43}NO_8.CH_3J$ und zeigte den Zersetzungspunkt 240—250°. Bei der Darstellung in etwas größerem Maßstabe wurden 10 g Cevin und 20 g Jodmethyl auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt (40 Minuten), wobei Lösung eintrat. Der krystallinische Verdunstungsrückstand, in wenig heißem Wasser gelöst, lieferte beim Erkalten Krystalle (10,2 g gleich 98% der Theorie) vom Zersetzungspunkt 257°, welche die Zusammensetzung $C_{27}H_{43}NO_8.CH_3J + 2H_2O$ haben.

Zur Analyse wurde mehrere Male aus Wasser umkrystallisiert und im Vakuum zur Konstanz getrocknet.

0,1467 g gaben 0,2615 g CO_2 und 0,0996 g H_2O.
0,1693 g gaben 3,15 ccm N bei 10° und 748 mm.
0,2176 g gaben 0,0733 g AgJ.
0,2324 g verloren bei 130° 0,0125 g H_2O.

Ber. für $C_{27}H_{43}NO_8.CH_3J + 2H_2O$ (687,33):		Gefunden:
C	48,88	48,61 %
H	7,33	7,60 „
N	2,04	2,20 „
J	18,47	18,20 „
$2H_2O$	5,24	5,38 „ .

Des-N-Methylcevin.

Bei dem Entjoden des Cevinjodmethylats ist darauf zu achten, daß eine genaue äquivalente Menge von Silberoxyd in der Kälte angewandt und die Lösung der Ammoniumbase mit

[1]) Ber. 28, 804 (1899).

einer bestimmten Menge Ätzkali verkocht wird. Die Des-Base krystallisiert bei Siedehitze aus. Wird zum Entjoden mehr Silberoxyd und zum Verkochen mehr Alkali angewandt, so erhält man ein braunes, zähes Öl, das beim Erkalten zu einer braunen, festen Masse erstarrt.

Folgende Vorschrift ergab zur Darstellung der krystallisierenden Des-Base die besten Resultate:

10 g Cevinjodmethylat, das aus Wasser umkrystallisiert worden war, wurden mit 30 ccm Wasser in der Kälte in einem Mörser verrieben und hierin Silberoxyd eingetragen, das durch Fällen von 2,5 g Silbernitrat mit 10 prozent. Natronlauge und folgendem Auswaschen hergestellt war. Das Jodmethylat ging in Lösung, während sich das Silberoxyd in gelbes Jodsilber verwandelte. Es wurde vom Jodsilber abgesaugt und das Filtrat mit 10 g festem Ätzkali gekocht. In der Hitze schieden sich Blättchen ab, die noch heiß abgesaugt und auf Ton im Exsiccator getrocknet wurden. Ausbeute: 4,5 g gleich 57,2% der Theorie. Wird das alkalische Filtrat nach Zusatz von mehr Stangenalkali gekocht, so scheidet sich ein braunes, zähes Öl ab, das in der Kälte rasch erstarrt.

Die krystallisierte Des-N-Methylcevinbase ist in Alkohol, Chloroform und Ligroin unlöslich. Jeder Versuch, dieselbe umzukrystallisieren, mißlang. Löst man sie in Essigsäure und gibt Ätznatron zu, so scheidet sich beim Erwärmen die Base in glänzenden Schuppen ab vom Zersetzungspunkt 277°, vorher bei 270° erweichend. An der Luft zieht die Base begierig Kohlensäure an und geht dabei in das Bicarbonat über.

Zu den folgenden Analysen diente ein auf Ton an der Luft getrocknetes Präparat.

0,1249 g gaben 0,2740 g CO_2 und 0,0923 g H_2O.
0,1736 g gaben 3,7 ccm N bei 16° und 754 mm.
0,1292 g gaben 2,84 ccm N bei 19° und 751 mm.

Berechnet für $C_{28}H_{43}NO_3.H_2CO_3$ (585,39):		Gefunden:	
C	59,45		59,83%
H	8,09		8,27 „
N	2,39	2,50	2,54%.

Trocknet man die Substanz auf Ton im Exsiccator über Ätzkali, so erhält man die freie Base in reinem Zustande, welche folgende Werte lieferte:

0,1149 g gaben 0,2620 g CO_2 und 0,0884 g H_2O.
0,2014 g gaben 4,4 ccm N bei 18° und 755 mm.
0,8274 g, im U-Rohre im Schwefelsäurebade auf 130° erwärmt, während durch die Röhre ein langsamer Luftstrom, der sorgfältig von Kohlensäure befreit war, gesaugt wurde, verloren 0,0265 g H_2O.

Berechnet für $C_{28}H_{45}NO_8.H_2O$ (541,39):		Gefunden:
C	62,07	62,19 %
H	8,75	8,61 „
N	2,59	2,55 „
H_2O	3,33	3,20 „ .

Die Base liefert gut krystallisierende Salze, deren wäßrige Lösung durch Ammoniak oder Soda auch beim Erwärmen nicht gefällt wird. Auch bei Zusatz von Alkali bleibt die Lösung in der Kälte klar und scheidet erst beim Aufkochen die freie Base ab. Wenn man die methylalkoholische Lösung des Chlorhydrats mit Silberoxyd behandelt, so erhält man ein alkalisch reagierendes Filtrat, das beim Verdunsten eine ölige Masse hinterläßt, die auf Zusatz von Alkali beim Erhitzen die krystallisierte Base abscheidet, ein Verhalten, welches auf das Vorliegen zweier tautomerer Formen, einer wahren Ammoniumbase und einer Pseudobase, hinweist.

Jodhydrat des Des-N-Methylcevins.

Die Des-Base wurde in wenig 50 prozent. Essigsäure gelöst und in der Kälte mit festem Jodnatrium versetzt. Beim gelinden Erwärmen krystallisiert das Jodhydrat aus, das sich aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisieren läßt. Zersetzungspunkt: 256°.

Zur Analyse wurde aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert und die krystallwasserhaltige Substanz im Vakuum zur Konstanz getrocknet.

0,1566 g gaben 0,2873 g CO_2 und 0,1030 g H_2O.
0,2319 g gaben 3,82 ccm N bei 19° und 751 mm.
0,1521 g gaben 0,0527 g AgJ.
0,8128 g verloren bei 120° 0,0239 g H_2O.
0,7151 g verloren bei 125° 0,0201 g H_2O.

Berechnet für $C_{28}H_{45}NO_8.HJ.H_2O$ (669,32):		Gefunden:	
C	50,20	50,04 %	
H	7,23	7,36 „	
N	2,09	1,90 „	
J	18,97	18,73 „	
H_2O	2,69	2,94	2,81 % .

Analyse der krystallwasserfreien Substanz (ca. 3 Stunden bei 130° getrocknet):

0,1942 g gaben 0,3641 g CO_2 und 0,1289 g H_2O.
0,2052 g gaben 3,8 ccm N bei 17° und 758 mm.
0,1272 g gaben 0,0460 g AgJ.

Berechnet für $C_{28}H_{45}NO_8 . HJ$ (651,30):		Gefunden:
C	51,59	51,13 %
H	7,12	7,42 „
N	2,20	2,18 „
J	19,49	19,54 „ .

Bromhydrat des Des-N-Methylcevins.

Die Des-Base wurde in wenig 50 prozent. Essigsäure gelöst und mit einer konzentrierten wäßrigen Bromkaliumlösung versetzt. Nach kurzem Erwärmen krystallisiert beim Stehen und Reiben das Bromhydrat aus, das sich aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisieren läßt. Zersetzungspunkt 271—273°

Zur Krystallwasserbestimmung wurde ein aus verdünntem Methylalkohol erhaltenes und im Vakuum zur Konstanz getrocknetes Präparat auf 135° erhitzt.

0,3659 g (vakuumtr.) verloren bei 135° 0,0981 g H_2O.

Ber. für $C_{28}H_{45}NO_8 . HBr . H_2O$ (624,31):		Gefunden:
H_2O	2,89	2,68 %.

Das Brom der krystallwasserfreien Substanz wurde auf titrimetrischem Wege nach Volhard[1]) mit n/10-Silbernitrat- und n/10-Ammonrhodanidlösung bestimmt.

0,0593 g verbrauchten 0,98 ccm n/10-$AgNO_3$-Lösung.

Berechnet für $C_{28}H_{45}NO_8 . HBr$ (606,29):		Gefunden:
Br	13,18	13,23 %.

Chlorhydrat des Des-N-Methylcevins.

Die Des-Base wurde in absolutem Alkohol aufgeschlämmt und alkoholische Salzsäure zugegeben. Hierbei trat Lösung ein. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade krystallisiert das Chlorhydrat aus. Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, zersetzt es sich im Röhrchen bei 258—261°.

---

[1]) Nach Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie. Bd. II, Leipzig und Wien 1913 (6. Aufl.), S. 603.

0,1683 g (vakuumtr.) 0,3716 g gaben CO_2 und 0,1235 g H_2O.

Berechnet für $C_{28}H_{45}NO_8 . HCl$ (559,84):		Gefunden:
C	60,02	60,22 %
H	8,28	8,21 „ .

Pikrat des Des-N-Methylcevins.

Die Des-Base wurde in wäßriger, methylalkoholischer Pikrinsäurelösung unter Erwärmen gelöst. Nach längerem Stehen scheidet sich das Pikrat aus, das aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert werden kann.

Zur Krystallwasserbestimmung wurde die umkrystallisierte, im Vakuum zur Konstanz getrocknete Substanz auf 130° erwärmt.

0,0836 g (vakuumtr.) verloren bei 130° 0,0052 g H_2O.

Ber. f. $C_{28}H_{45}NO_8 . C_6H_2(NO_2)_3(OH) + 3H_2O$ (806,47):		Gef.:
$3H_2O$	6,70	6,22 % .

0,0786 g, getrocknet bei 130°, gaben 5,0 ccm N bei 18° u. 758 mm.

Ber. für $C_{28}H_{45}NO_8 . C_6H_2(NO)_2)_3(OH)$ (752,42):		Gefunden:
N	7,45	7,44 % .

Einwirkung von Jodmethyl auf das Des-N-Methylcevin.

1 g Des-Base wurden mit 3 g Jodmethyl 4 Stunden in der Bombe auf 60—70° erhitzt. Das Reaktionsprodukt, in Alkohol gelöst und bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft, erwies sich durch den Schmp. 255° und die sonstigen Eigenschaften als das Jodhydrat der angewandten Des-Base.

Auch bei Abänderung der Versuchsanordnung konnte immer nur die Bildung des Jodhydrats nachgewiesen werden. In der Bombe trat bei 100° vollständige Zersetzung ein.

Versuche mit Toluolsulfosäuremethylester oder Dimethylsulfat, Anlagerung von Methyl am Stickstoff zu erzielen, verliefen ergebnislos.

Da bei dem Übergang eines quaternären Ammoniumjodids in eine Des-Base gewöhnlich Bildung einer Doppelbindung eintritt, so wurde die Substanz nach den verschiedensten Methoden zu hydrieren versucht, ohne daß eine Veränderung der Des-Base konstatiert werden konnte.

Auch die Hydrierung des Des-N-Methylcevins nach Paal ergab keine Wasserstoffaufnahme.

Bei der Einwirkung von Bromcyan auf das Des-N-Methylcevin in Chloroformlösung bei Siedetemperatur entstand eine Substanz, die sich durch Schmelzpunkt und Eigenschaften als das Bromhydrat der Des-Base erwies.

Die Prüfung des Des-N-Methylcevins auf das Vorhandensein von Ketogruppen durch Erhitzen mit Phenylhydrazin zum Sieden fiel negativ aus; der Rückstand erwies sich als unverändertes Ausgangsmaterial.

Eine weitere Probe der Des-Base wurde mit Hydroxylaminchlorhydratlösung gekocht, die Lösung wurde mit Soda alkalisch gemacht, wobei kein Niederschlag auftrat. Beim Kochen, nach Zusatz von etwas festem Ätzkali, fiel die unveränderte Des-Base aus.

Auch Semicarbazid und Thiosemicarbazid ergaben keine Einwirkung.

Versuche zur Oxydation des Des-N-Methylcevins verliefen sämtlich ergebnislos: Perhydrol griff nicht an, während Chromsäure eine vollständige Zersetzung bewirkte.

Öliges Des-N-Methylcevin.

Wird die bei der Darstellung der krystallisierten Des-Base gewonnene, abfiltrierte Lauge mit viel Alkali versetzt und stark gekocht, so scheidet sich ein zähes, hellgelbes Öl ab, das bald erstarrt. Versuche, es umzukrystallisieren, mißlangen. Beim Digerieren dieser Substanz mit Jodmethyl auf dem Wasserbade trat keinerlei Einwirkung ein.

Im Anschluß hieran seien einige Notizen über die Untersuchung des Cevadins und Cevins kurz mitgeteilt.

Cevadin konnte weder mit kolloidaler Palladiumlösung und Wasserstoff nach Paal noch elektrolytisch nach Tafel reduziert werden. Bromcyan blieb auf Acetylcevadin ohne Einwirkung.

Bei der Oxydation des Cevins in acetonischer Lösung mit fein verriebenem Kaliumpermanganat wurde ein Sirup erhalten, der in keine analysierbare Form zu bringen war; ebenso wenig ergab Chromsäure ein faßbares Produkt.. Beim Erwärmen des Cevins mit konzentrierter Schwefelsäure oder konzentrierter Salzsäure, sowie bei der Oxalsäureschmelze trat vollständige Zersetzung ein. Nach Paal ließ sich das Cevin ebenfalls nicht

reduzieren; Bromlauge bildet nur das Natriumsalz; mit Phosphorpentachlorid trat Zersetzung ein. Bromcyan blieb auf Dibenzoylcevin ohne Einwirkung.

Eine Bestimmung der Anzahl der Hydroxylgruppen im Cevadin, Cevin und Dibenzoylcevin nach Th. Zerewitinoff[1]) hatte folgendes Ergebnis:

Die Substanz wurde in wasserfreiem Pyridin gelöst und eine aus iso-Amyläther, Magnesium und Jodmethyl bereitete Grignard-Lösung zugegeben. Das nach der allgemeinen Gleichung

$$CH_3 . MgX + R(OH) = CH_4 + R . O . MgX$$

entwickelte Methan wurde über Quecksilber aufgefangen und gemessen. Es entsprechen nun 16 g Methan 17 g Hydroxyl. $V \cdot 0{,}000719$ g Methan, wobei V das gemessene Gasvolumen (reduziert auf 0° und 760 mm Druck) und 0,000719 g das Gewicht eines Kubikzentimeter Methans von 0° und 760 mm ist, entsprechen dann $\frac{17 \cdot V \cdot 0{,}000719}{16}$ g Hydroxyl. Ist S die angewandte Substanzmenge, so ist der Prozentgehalt an Hydroxyl x:

$$S : \frac{17 \cdot V \cdot 0{,}000719}{16} = 100 : x, \qquad x = \frac{17 \cdot 0{,}000719 \cdot 100}{16} \cdot \frac{V}{S},$$

$$x = 0{,}0764 \cdot \frac{V}{S}.$$

Bei der Korrektur des Barometerstandes zieht man nun 16 mm ab, da dies die Dampfspannung des Pyridins bei etwa 20° ist.

Nach einer Prüfung des Verfahrens an Salicylsäure, bei der 25,18 % Hydroxyl gleich 2,04 Hydroxylgruppen im Molekül gefunden wurden, während die Theorie für zwei Hydroxylgruppen 24,64 % (OH) verlangt, wurden Cevadin, Cevin und Dibenzoylcevin auf vorhandene Hydroxylgruppen untersucht.

Das aus Alkohol umkrystallisierte Cevadin wurde mehrere Male mit Wasser gekocht, um den Krystallalkohol zu entfernen, abgesaugt und bei 130° zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Cevadin $C_{32}H_{49}NO_9$ schmolz bei 205°.

Das Cevin $C_{27}H_{43}NO_8$ wurde mehrere Male aus Wasser unter Zusatz von wenig Alkohol umkrystallisiert und bei 110°

[1]) Ber. 40, 2023 (1907).

zur Gewichtskonstanz getrocknet. Schmp. nach vorhergehendem Sintern 197°.

Das Dibenzoylcevin $C_{41}H_{51}NO_{10}$ war Analysensubstanz vom Schmp. 195°.

Substanz	Gewicht der Substanz	Gemessenes Gasvolumen: ccm CH_4	Temp.	Druck	Reduziert auf 0° und 760 mm	Prozentgeh. an Hydroxyl: gefunden	berechnet	Hydroxylzahl im Molekül: gefunden	berechnet
Cevadin, $C_{32}H_{49}NO_9$ (591,65)	0,2020	34,0	18°	755	31,03	11,70	11,5	4,07	4
	0,2240	37,8	22	749	33,74	11,51		4,00	
	0,1820	30,9	22	749	27,58	11,58		4,03	
	0,3182	51,6	22	749	46,08	11,10		3,87	
					Mittel:	11,47	11,5	3,99	4
Cevin, $C_{27}H_{43}NO_8$ (509,35)	0,2200	63,4	20°	753	57,29	19,90	20,03	5,96	6
	0,2204	61,4	17	760	56,59	19,61		5,88	
	0,1974	58,8	17	750	53,46	20,22		6,05	
	0,1668	49,0	20	753	44,09	20,19		6,05	
					Mittel:	19,98	20,03	5,99	6
Dibenzoylcevin, $C_{41}H_{51}NO_{10}$ (717,42)	0,0894	27,0	23°	750	24,2	20,7	19,73	5,72	6
	0,2236	63,0	31	750	56,6	19,3		6,13	
	0,1240	36,8	23	749	32,8	20,2		5,86	
	0,1166	33,0	23	754	30,0	19,7		6,01	
					Mittel:	20,0	19,73	5,93	6

Hiernach enthält das Cevadin vier, das Cevin sechs Hydroxylgruppen, während sich durch Acetylierung bzw. Benzoylierung nur eine bzw. zwei Hydroxylgruppen nachweisen lassen. Statt der erwarteten vier Hydroxylgruppen im Dibenzoylcevin ergab die Bestimmung die Anwesenheit von sechs Gruppen, was vorläufig nicht zu erklären ist.

Mitteilung aus dem Laboratorium von Schimmel & Co. in Miltitz bei Leipzig.

Beitrag zur Kenntnis des japanischen Pfefferminzöls;

von

Heinrich Walbaum.

Das japanische Pfefferminzöl, welches bereits mehrfach Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen ist[1]), enthält in seinen hochsiedenden Fraktionen Bestandteile unbekannter Zusammensetzung von starkem, anhaftendem Geruch.

Um diese kennen zu lernen, wurde der Nachlauf, welcher beim Fraktionieren einer größeren Menge dieses Öles im Fabrikbetriebe zurückgeblieben war, untersucht. Er ist ein bräunliches, etwas dickflüssiges Öl von folgenden Konstanten: Siedeverhalten: 250–310° bei mittlerem Atmosphärendruck; $d_{15°}$ 0,9490; α_D −6° 10′; S.Z. 5,4; E.Z. 100; E.Z. nach der Acetylierung 158.

Da die Verseifungszahl einen ziemlich hohen Estergehalt anzeigte, wurden 10 kg des Nachlauföles mit alkoholischem Kali verseift und mit Wasserdampf destilliert.

Während das unverseifte Öl sehr schwer flüchtig war, verdampfte jetzt mit dem Wasser in reichlicher Menge ein Öl, welches sich beim Abkühlen der Dämpfe teils auf dem Wasser abschied, teils darin auflöste und durch Ausschütteln mit Äther gewonnen wurde.

Nachdem man aus dem verseiften Produkt auf diese Weise 900 g Öl abgetrennt hatte, wurde die Destillation abgebrochen und das Öl untersucht.

Hexylenalkohol, β,γ-Hexenol.

Im luftverdünnten Raum mehrmals fraktioniert destillierte der größte Teil des Öles zwischen 50—56° bei 9 mm und lieferte schießlich eine einheitliche Verbindung von folgenden

[1]) E. Gildemeister, Die ätherischen Öle. 1916, Bd. III, S. 573.

Eigenschaften: Siedepunkt 55—56° bei 9 mm; 156—157° bei mittlerem Atmosphärendruck; $d_{D15°}$ 0,8508; α_D −0°10′; $n_{D20°}$ 1,48030; E.Z. nach der Acetylierung 386,2. Eine Lösung der Substanz in Chlorkohlenstoff absorbierte lebhaft Brom ohne Bildung von Bromwasserstoff; 1,43 g Substanz addierten 1,6 g Brom, 2 Atome Brom berechnet auf $C_6H_{12}O$.[1])

Die Elementaranalyse gab ebenfalls auf $C_6H_{12}O$ stimmende Werte.

0,1478 gaben 0,3892 g CO_2 und 0,1612 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_{12}O$:		Gefunden:
C	71,94	71,83 %
H	12,08	12,11 „ .

Der durch Verseifung des im japanischen Pfefferminzöl vorkommenden hochsiedenden Esters erhaltene alkoholische Bestandteil hat somit die Zusammensetzung eines Hexylenalkohols. Er ist ein farbloses Öl von ziemlich starkem Geruch, der in großer Verdünnung an Gras und frisches Laub erinnert.

Die Lage der Doppelbindung im Molekül des Alkohols konnte durch Oxydation mit Kaliumpermanganat festgestellt werden. 100 g des Alkohols im Rührwerk mit 20 Litern Wasser unter Beigabe von 150 g Pottasche vermischt, wurden in der Kälte langsam mit 64 Litern einer einprozentigen Lösung von Kaliumpermanganat oxydiert. Aus der abfiltrierten und eingedampften Lösung ließen sich nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Ausschütteln mit Äther 25 g einer flüssigen Säure gewinnen, die zum größten Teil bei 140—145° siedete und wie Propionsäure roch. In den um 100° siedenden Anteilen war etwas Ameisensäure nachweisbar. 11,5 g der durch wiederholtes Destillieren gereinigten Hauptfraktion zeigten folgende Konstanten: Siedep. 140—145°; $d_{15°}$ 1,0019; α_D ±0°; $n_{D20°}$ 1,38667. Bei der reinen Propionsäure des Handels wurde gefunden: $d_{15°}$ 1,0020; α_D ±0°; $n_{D20°}$ 1,38667. Die Titration der Säure mit n/2 KOH ergab die Säurezahl S.Z. 755,1, entsprechend 99,78 % Propionsäure.

---

[1]) Das Bromid ist flüssig und nicht ohne Zersetzung destillierbar; beim Erwärmen mit alkoholischem Kali bildet sich daraus ein neuer, bromfreier Alkohol, wahrscheinlich $C_6H_{10}O$, von folgenden Konstanten: Siedep. 72—73° bei 15 mm; 167—168° bei 760 mm; $d_{15°}$ 0,8686; α_D ±0°; $n_{D20°}$ 1,45112; sein α-Naphtylurethan schmilzt bei 105—106°.

Das aus Wasser umkrystallisierte Silbersalz enthielt die für Propionsäure berechnete Silbermenge.

I. 0,2766 g gaben 0,1650 g Ag.
II. 0,2031 g gaben 0,1206 g Ag.
III. 0,1994 g gaben 0,1184 g Ag.

	Berechnet für $C_3H_5O_2Ag$	Gefunden: I.	II.	III.
Ag	59,66	59,72	59,37	59,38 %.

Ein Teil der Propionsäure wurde durch Erhitzen des Ammoniaksalzes im geschlossenen Rohr auf 240° in das Propionamid übergeführt, welches in Übereinstimmung mit dem aus der reinen Propionsäure des Handels dargestellten Amid bei 78—79° (aus Benzol) schmolz. Eine Mischprobe zeigte denselben Schmelzpunkt.

Bei der Oxydation des Hexylenalkohols mittels Chromsäure wurde in geringer Ausbeute Hexylenaldehyd und Hexylensäure erhalten. Der aus 50 g Hexylenalkohol beim Schütteln mit einer Lösung von Natriumbichromat und Schwefelsäure entstandene Hexylenaldehyd destillierte von 140—155°, gab mit fuchsinschwefliger Säure eine Rotfärbung und bildete ein Semicarbazon, welches, aus Benzol umkrystallisiert, bei 163° schmolz, aber bisher noch nicht ganz rein erhalten werden konnte.

Bei dieser Oxydation bildet sich als Nebenprodukt Hexylensäurehexylenester, aus welchem durch Verseifen mit alkoholischem Kali und nachfolgende Zerlegung der Verseifungslauge mit Schwefelsäure die Hexylensäure abgeschieden wurde.

Die als Öl ausfallende Säure destillierte bei mittlerem Atmosphärendruck von 215—218°, erstarrte im Kältegemisch, wurde jedoch bei Zimmertemperatur wieder flüssig. Das Silbersalz ließ sich aus heißem Wasser umkrystallisieren und bildete weiße, kleine Krystalle.

I. 0,1882 g gaben 0,0916 g Ag.
II. 0,1634 g gaben 0,0794 g Ag.

	Berechnet für $C_6H_9O_2Ag$:	Gefunden: I.	II.
Ag	48,87	48,67	48,59 %.

Da nach Fittig[1]) die γ,β-Hexylensäure beim Kochen mit Alkalien sich in die α,β-Hexylensäure umlagert, so ist an-

[1]) Ann. Chem. 283, 56, 117, 118 (1894).

zunehmen, daß die hier erhaltene Säure, wofür auch das Verhalten im Kältegemisch spricht, zum größten Teil aus der α,β-Säure besteht, für welche Fittig den Siedep. 216—217° und den Schmp. 33° gefunden hat. Aus der Bildung der Propionsäure und Hexylensäure bei der Oxydation ergibt sich, daß der aus japanischem Pfefferminzöl gewonnene Hexylenalkohol β,γ-Hexenol ist, $CH_3—CH_2—CH=CH—CH_2—CH_2OH$.

Phenylessigsäure.

Um zu ermitteln, mit welcher Säure das β,γ-Hexenol gebunden im japanischen Pfefferminzöl sich vorfindet, wurde die Verseifungslauge nach dem Abdestillieren des Hexenols mit Schwefelsäure angesäuert, wobei sich ein alsbald erstarrendes Öl abschied. Die abfiltrierte, durch mehrmaliges Umkriystallisieren aus Wasser gereinigte Substanz hatte den bekannten Geruch der Phenylessigsäure und schmolz wie diese bei 76°. Eine Mischprobe mit synthetischer Phenylessigsäure zeigte keine Erniedrigung des Schmelzpunktes an. Die Titration mit n/2-KOH ergab die Säurezahl S.Z. 411,5, entsprechend 99,9% Phenylessigsäure.

Zur weiteren Kennzeichnung wurde die Säure durch Erhitzen ihres Ammoniaksalzes im geschlossenen Rohr auf 240° in das Amid übergeführt. Der Schmelzpunkt des aus heißem Wasser umkrystallisierten Phenylacetamids lag bei 155°. Neben der Phenylessigsäure wurden noch kleinere Mengen flüssiger Säuren und bockig riechender Stoffe beobachtet, die noch nicht untersucht worden sind.

Phenylessigsäure-hexylenester.

Das β,γ-Hexenol findet sich somit im japanischen Pfefferminzöl an Phenylessigsäure gebunden vor.

Obwohl einige Ester der Phenylessigsäure wegen ihres Geruchs Verwendung finden, so sind in der Natur bisher noch keine Ester dieser Säure aufgefunden worden. Da anzunehmen war, daß der Phenylessigester des Hexenols für den Geruch des japanischen Pfefferminzöls von Bedeutung ist, so wurde versucht, diesen Ester aus β,γ-Hexenol und Phenylessigsäure synthetisch herzustellen.

Der Ester entstand in guter Ausbeute beim langsamen Vermischen von 150 g Phenylessigsäurechlorid mit einer Lösung von 114 g des aus japanischem Pfefferminzöl gewonnenen Hexenols und 80 g Pyridin in 300 g Benzol. Das Reaktionsprodukt, wiederholt mit Wasser, Soda und verdünnter Essigsäure ausgewaschen, destillierte fast vollständig bei 135—136° unter 4 mm. Ausbeute: 175 g. Geruch: anhaftend, zwiebelig, krautig. Konstanten: Siedep. 135—136° bei 4 mm; 299° bei 760 mm, $d_{15°}$ 1,000; $\alpha_D \pm 0°$; $n_{D20°}$ 1,49810; E.Z. 256,6, entsprechend 99,9% $C_{14}H_{18}O_2$.

Elementaranalyse:

I. 0,2645 g gaben 0,7439 g CO_2 und 0,2004 g H_2O.
II. 0,1898 g gaben 0,5340 g CO_2 und 0,1444 g H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{18}O_2$:	Gefunden: I.	II.
C	77,04	76,69	76,73 %
H	8,31	8,42	8,45 „ .

Es wurden noch folgende Ester des β,γ-Hexenols dargestellt:

Benzoesäure-hexenylester.

β,γ-Hexenol, 50 g, mit Benzoesäureanhydrid, 113 g, auf dem Wasserbade erhitzt, lieferte in fast quantitativer Ausbeute den bei 134—135° bei 6 mm siedenden Benzoëester. Er ist ein farbloses Öl von schwachem, nicht so auffallendem Geruch wie der des Phenylessigesters. Konstanten: Siedep. 134—135° bei 6 mm; $d_{15°}$ 1,0083; $\alpha_D \pm 0°$; $n_{D20°}$ 1,50560; E.Z. 275,3, entsprechend 100,1% $C_{13}H_{16}O_2$.

Hexenylacetat.

Entsteht beim Kochen des β,γ-Hexenols mit Essigsäureanhydrid. Der Ester siedet bei 75—76° bei 23 mm und hat einen angenehmen Rettiggeruch. Konstanten: Siedep. 75—76° bei 23 mm; $d_{15°}$ 0,9077; $\alpha_D \pm 0°$; $n_{D20°}$ 1,42355; E.Z. 386,2, entsprechend 97,9% $C_8H_{14}O_2$.

Hexenylformiat.

Wurde hergestellt durch Kochen von β,γ-Hexenol mit 100 prozent. Ameisensäure. Der bei 66° unter 35 mm siedende Ester riecht ähnlich wie das Acetat, aber schärfer. Konstanten: Siedep. 66° (35 mm); $d_{15°}$ 0,9149; $\alpha_D \pm 0°$; $n_{D20°}$ 1,42685; E.Z. 411,9, entsprechend 95,1% $C_7H_{12}O_2$.

Zum Nachweis des β,γ-Hexenols eignet sich das leicht darstellbare α-Naphtylurethan oder die Phtalestersäure.

Hexylen-α-naphtylurethan.

Mit Phenylisocyanat wurde aus dem β,γ-Hexenol kein festes Urethan erhalten, dagegen bildete sich ein gut krystallisierendes Naphtylurethan beim Vermischen des Alkohols mit α-Naphtylisocyanat; Schmp. 70–71° aus Alkohol und Petroläther.

0,1168 g gaben 0,3222 g CO_2 und 0,0770 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_{12}O_2N$:		Gefunden:
C	75,80	75,24 % .
H	7,11	7,32 „ .

Hexylenphtalestersäure.

3 g des Alkohols wurden mit 3 g Benzol und 5 g Phtalsäureanhydrid 6 Stunden gekocht. Das Reaktionsprodukt in Soda gelöst. Die Lösung durch Ausschütteln mit Äther gereinigt und dann mit Schwefelsäure versetzt, lieferte eine ölige Phtalestersäure, die auch nach langer Zeit nicht erstarrte. Das Silbersalz der Säure bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, schöne, glänzende Prismen vom Schmp. 126°.

0,4252 g gaben 0,1282 g Ag.

Berechnet für $C_{14}H_{15}O_4Ag$:		Gefunden:
Ag	30,42	30,15 % .

Das Vorkommen von Hexylenalkohol in der Natur wurde zuerst von van Romburgh[1]) beobachtet, welcher denselben beim Destillieren von fermentierten Teeblättern mit Wasserdampf erhielt. Nach den Ergebnissen der von van Romburgh mit seinem Alkohol vorgenommenen Oxydation scheint der in den Teeblättern aufgefundene Alkohol α,β-Hexenol zu sein.

Später fanden Curtius und Franzen[2]), daß α,β-Hexenol sowie besonders der α,β-Hexylenaldehyd Bestandteile der grünen Blätter zahlreicher Pflanzen sind.

Das im japanischen Pfefferminzöl an Phenylessigsäure gebundene β,γ-Hexenol ist in der Literatur noch unbekannt. Es scheint nicht ausgeschlossen, daß auch das freie β,γ-Hexenol in riechenden Pflanzenteilen sich vorfindet.

[1]) 'S Lands Plantentuin 1895, S. 119.
[2]) Ann. Chem. **390**, 89 (1912); **404**, 93 (1914).